



(19)

Europäische Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 281 395 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
05.02.2003 Bulletin 2003/06

(51) Int Cl.7: **A61K 7/48**(21) Numéro de dépôt: **02291582.1**(22) Date de dépôt: **25.06.2002**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **18.07.2001 FR 0109614**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **L'Alloret, Florence**
75013 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Rasson, Catherine**
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Cligny Cedex (FR)

(54) **Composition à usage cosmétique ou dermatologique contenant un polymère tribloc**

(57) La présente demande concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieure

re à 50 % du poids total du polymère triblocs.

La composition a aussi pour objet l'utilisation de la dite composition, notamment dans le domaine cosmétique pour le soin, le nettoyage, la protection et/ou le maquillage de la peau, des fibres kératiniques et/ou des muqueuses.

EP 1 281 395 A1

Description

[0001] La présente demande se rapporte à une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère bloc, et à ses utilisations dans le domaine cosmétique ou dermatologique, notamment pour le soin, le nettoyage, la protection et/ou le maquillage des matières kératiniques (peau, muqueuses, fibres kératiniques telles que cheveux et cils).

[0002] Le plus souvent, les compositions cosmétiques, notamment celles destinées au soin ou au nettoyage de la peau humaine ou des cheveux, comprennent une phase aqueuse qui est gélifiée, c'est-à-dire épaissie, à l'aide d'un ou de plusieurs agent(s) épaississant(s) ou gélifiants. Il peut s'agir par exemple de lotions qui sont des solutions aqueuses ne contenant pas de phase huileuse, ou d'émulsions qui peuvent être des émulsions directes huile-dans-eau (H/E) comportant une phase grasse ou phase huileuse dispersée dans une phase continue aqueuse, ou des émulsions inverses eau-dans-huile (E/H) comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase continue huileuse. On entend ici par « émulsions » aussi bien les dispersions obtenues en absence de tensioactifs émulsionnants que les émulsions obtenues en présence de tensioactifs émulsionnants.

[0003] Les émulsions huile-dans-eau sont les plus demandées dans le domaine cosmétique du fait qu'elles apportent à l'application sur la peau, un toucher plus doux, moins gras, plus frais et plus léger que les systèmes d'émulsions eau-dans-huile, grâce à la présence d'eau dans la phase externe continue.

[0004] La nature des composés utilisés pour gélifier la phase aqueuse et leur teneur dans la composition sont choisies en fonction du type de texture désiré, qui peut varier des lotions fluides aux émulsions plus ou moins épaisses pouvant constituer des laits ou des crèmes. Les principaux agents épaississants ou gélifiants utilisés dans le domaine cosmétique que choisit parmi les composés suivants :

- les polymères naturels tels que les gommes de xanthane et de guar ou encore les dérivés celluloseux, les amidons et les alginates. Ces composés n'apportent pas des propriétés cosmétiques suffisamment bonnes pour être utilisés seuls comme agent épaississant ou gélifiant. Leur origine naturelle peut d'autre part induire des problèmes de reproductibilité entre les lots de matière première, se traduisant par une variabilité du pouvoir gélifiant.

- les gélifiants polymériques réticulés tels que les Carbopols commercialisés par la société Goodrich, ou les polymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique réticulés et au moins partiellement neutralisés comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination Hostacerin AMPS par la société Clariant. Ces agents gélifiants réticulés nécessitent de suivre un protocole spécifique de dispersion dans l'eau ou dans la phase huileuse, afin d'obtenir des niveaux de viscosité reproductibles. Différents agents gélifiants sont proposés afin de limiter ces problèmes de dispersions, comme par exemple les carbopols ETD qui sont des carbopols particuliers dits « faciles à disperser » (ETD = « Easy To Disperse ») ou encore les gélifiants réticulés dispersés dans une huile ou un mélange d'huiles, tel que le polyacrylamide commercialisé par la société Seppic sous la dénomination Sépigel 305. Toutefois, la dispersion dans l'eau des Carbopols ETD nécessite de suivre un protocole spécifique de gonflement du polymère, tandis que les gélifiants fournis en dispersion dans une huile introduisent obligatoirement dans la composition une phase huileuse et des tensioactifs.

[0005] Par ailleurs, les gélifiants cités ci-dessus ne possèdent pas de propriétés amphiphiles susceptibles de stabiliser les globules de la phase dispersée dans la phase continue d'une émulsion. On doit alors soit introduire des tensioactifs émulsionnants pour obtenir des émulsions stables soit n'introduire que de faibles teneurs en huile (en général inférieure à 10%) et concevoir des textures très gélifiées. Or, on recherche constamment à réduire la teneur en tensioactif émulsionnant dans les émulsions afin d'améliorer leur innocuité vis à vis de la peau, des yeux et du cuir chevelu. Par ailleurs, on cherche à pouvoir avoir la plus grande liberté possible dans la formulation, c'est-à-dire pouvoir obtenir une composition qui soit stable, quelle que soit la quantité d'huile introduite et quelle que soit la viscosité finale de la composition (gélification plus ou moins grande).

[0006] Il existe des gélifiants amphiphiles réticulés tels que les produits commercialisés par la société Goodrich sous la dénomination Pemulen, qui permettent d'incorporer des fractions en huile plus importantes, mais ils sont utilisés en général en présence d'autres gélifiants hydrophiles car leurs propriétés gélifiantes et cosmétiques ne sont pas importantes et/ou bonnes.

[0007] Il subsiste donc le besoin de disposer d'un composé permettant de gélifier une phase aqueuse afin d'obtenir une large gamme de textures, et présentant de bonnes propriétés cosmétiques, qui soit facile à disperser dans l'eau et dont le pouvoir épaississant/gélifiant soit reproductible, et qui, par ailleurs, de manière préférée, présente à la fois des propriétés gélifiantes et émulsionnantes.

[0008] La demanderesse a découvert de façon inattendue une nouvelle famille de polymères blocs permettant d'atteindre le but de l'invention. Ces polymères blocs sont des polymères hydrosolubles ou hydrodispensibles, de structure triblocs A-B-A, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe ; ils présentent

des propriétés de gélification de phase aqueuse, à des concentrations en poids inférieures à 15 % en poids. Ces polymères permettent d'obtenir une large gamme de textures ayant de bonnes propriétés cosmétiques. La solubilisation ou dispersion de ces polymères dans l'eau est facile et les propriétés de gélification obtenues sont reproductibles en fonction des différents lots.

- 5 [0009] Ces polymères permettent également de préparer des compositions cosmétiques ou dermatologiques comportant une phase aqueuse dont le pH peut varier dans une large gamme et dont la viscosité reste stable dans le temps à température ambiante ou à des températures plus élevées. Ils permettent en outre de réaliser des produits homogènes, non-coulants, non-filants, doux et glissants à l'application et stables à la conservation.
- 10 [0010] La présente invention concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B est un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.
- [0011] La proportion d'au moins 50 % de bloc polymérique A permet d'obtenir de bonnes propriétés de gélification du polymère.
- 15 [0012] En outre, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les polymères triblocs utilisés selon l'invention comme gélifiants ont un bloc polymérique hydrosoluble ionique A qui est totalement hydrosoluble, c'est-à-dire qui est complètement exempt de monomère hydrophobe, et des blocs polymériques hydrophobes B qui sont totalement hydrophobes, c'est-à-dire qui sont complètement exempts de monomère hydrophile.
- 20 [0013] Les polymères triblocs préférés B-A-B, comportant un bloc polymérique ionique A totalement hydrosoluble et des blocs polymériques B totalement hydrophobes présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser et de donner une aussi bonne gélification que les autres pour des concentrations moindres.
- [0014] Ainsi, la composition selon l'invention comprend de manière préférée au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique ionique totalement hydrosoluble et B est un bloc polymérique totalement hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.
- 25 [0015] Les polymères triblocs utilisés selon l'invention et notamment les polymères préférés comportant un bloc polymérique ionique A totalement hydrosoluble et deux blocs polymériques B totalement hydrophobes, permettent d'obtenir la gélification satisfaisante des phases aqueuses des compositions pour application topique, notamment cosmétiques ou dermatologiques.
- 30 [0016] L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, pour gélifier et/ou épaissir une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.
- 35 [0017] De manière préférée, l'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique ionique totalement hydrosoluble et B un bloc polymérique totalement hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, pour la gélification d'une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.
- 40 [0018] Comme décrit ci-dessus, les polymères triblocs utilisés selon l'invention permettent d'obtenir une bonne gélification des phases aqueuses. Par ailleurs, ce pouvoir gélifiant présente l'avantage d'être peu modifié en présence de tensioactifs, que ceux-ci soient non ioniques ou ioniques (anioniques ou cationiques) et que ce soient des tensioactifs émulsionnants ou des tensioactifs détergents (ou tensioactifs moussants). Quand la quantité de tensioactif est élevée (supérieure à 1 %), le pouvoir gélifiant subsiste même s'il peut être diminué.
- 45 [0019] Par ailleurs, la demanderesse a trouvé de manière inattendue que les polymères de l'invention de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, avaient des propriétés émulsionnantes et pouvaient également être utilisés pour la préparation d'émulsion sans tensioactif émulsionnant ou contenant de faibles teneurs en tensioactif émulsionnant (de 0 à environ 1 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence moins de 0,5 % en poids), notamment d'émulsions H/E. On entend dans la présente demande par « tensioactif émulsionnant » les tensioactifs monomères ayant des propriétés émulsionnantes.
- 50 [0020] Aussi, l'invention a encore pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique sous forme d'émulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à environ 1 % en poids de tensioactif émulsionnant, par rapport au poids total de la composition, et qu'elle est conforme à la composition définie ci-dessus comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs. L'émulsion ainsi obtenue est considérée comme une émulsion exempte de tensioactif émulsionnant.
- 55 [0021] Par ailleurs, la demanderesse a trouvé également de manière inattendue qu'il se produisait une synergie de

gélification quand on utilise un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, la quantité de bloc polymérique A étant égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, avec un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs neutre A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.

[0022] Aussi, l'invention a encore pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe, et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs, et au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs neutre A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.

[0023] Par « hydrosoluble ou hydrodispersible », on entend dans la présente demande, des polymères qui, introduits dans une phase aqueuse à 25°C, à une concentration en poids égale à 1%, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%.

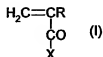
[0024] Par « bloc polymérique », on entend dans la présente demande un polymère (homopolymère ou copolymère) dont la masse molaire est supérieure à 400 g/mole, et de préférence supérieure à 800 g/mole.

[0025] Par « bloc hydrophobe », on entend dans la présente demande, un polymère (homopolymère ou copolymère) qui, introduit dans un solvant hydrocarboné à 25°C, à une concentration en poids égale à 1%, permet l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%. Le solvant hydrocarboné utilisé ici a une constante diélectrique mesurée à 25°C, inférieure à 50 ; ce solvant peut être notamment choisi parmi les alcanes tels que le cyclohexane (constante diélectrique : 2,02) ; les solvants aromatiques tels que l'éthylbenzène (constante diélectrique : 2,4) ; les cétones telles que la cyclohexanone (constante diélectrique : 18,3) ; les éthers tels que le diéthyléther (constante diélectrique = 4,4) ; les alcools tels que le cyclohexanol (constante diélectrique: 15,0) ; les solvants chlorés hydrocarbonés tels que le dichlorométhane (constante diélectrique: 9,08) ; les amides telles que la diméthylformamide ; et les esters tels que l'acétate d'éthyle (constante diélectrique : 6,02).

[0026] Les compositions de l'invention étant destinées à une application topique contiennent un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les muqueuses et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

[0027] Dans les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles de structure triblocs B-A-B, utilisés dans la composition de l'invention, le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (Ia), ou leurs sels, comme par exemple :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide maléique,
- l'acide itaconique,
- l'acide crotonique,
- le chlorure de diméthylallyl ammonium,
- le chlorure de méthylvinylimidazolium,
- les carboxybétaines ou sulfobétaines éthyléniques, obtenues par exemple par quaternisation de monomères comportant une insaturation éthylénique et comportant une fonction amine, par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (ex : chloroacétate) ou par des sulfones cycliques (ex : propane sulfone),
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇ ;
- X est choisi parmi :

5 - les oxydes d'alkyle de type —OR₁ où R₁ est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement carboxylate (CO₂⁻) et/ou sulfonique (-SO₃⁻) et/ou sulfate (-SO₄⁻) et/ou phosphate (-PO₄H₂) et/ou ammonium quaternaire (-N⁺R₂R₃R₄), les radicaux R₂, R₃ et R₄ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ + R₃ + R₄ ne dépasse pas 6. En outre, le radical R₁ peut être éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; acide carboxylique (-COOH) ; éther (-O-) ; amine primaire (-NH₂) ; amine secondaire (-NHR₂) ; amine tertiaire (-NR₂R₃), les radicaux R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 6.

15 Comme monomères vinyliques comportant des groupes ester (X=OR₁), on peut citer par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME).

20 - les groupements -NH₂, -NHR₂ et -NR₂R₃ dans lesquels R₂ et R₃ sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R₂ + R₃ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R₂ et/ou R₃ étant substitués par au moins un groupement carboxylate (CO₂⁻) et/ou sulfonique (-SO₃⁻) et/ou sulfate (-SO₄⁻) et/ou phosphate (-PO₄H₂) et/ou amine quaternaire (-N⁺R₃R₄R₅), les radicaux R₃, R₄ et R₅ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₂ + R₃ + R₄ + R₅ ne dépasse pas 6. En outre, les radicaux R₂ et/ou R₃ peuvent éventuellement être substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; acide carboxylique (COOH) ; éther (-O-) ; amine primaire (-NH₂) ; amine secondaire (-NHR₂) ; amine tertiaire (-NR₂R₃) où R₂ et R₃ ont les significations indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₂ + R₃ + R₄ + R₅ ne dépasse pas 6.

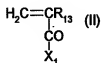
30 Comme monomères vinyliques comportant des groupes amide, on peut citer par exemple l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC) ;

- les substituants R et X étant tels que le monomère de formule (I) soit hydrosoluble ;
- et les mélanges de ces monomères (Ia).

[0028] A côté des monomères hydrosolubles (Ia) indiqués ci-dessus et toujours présents, le bloc hydrosoluble ionique A des polymères de l'invention peut éventuellement être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères hydrophobes (Ib), les monomères hydrosolubles neutres (Ic) et leurs mélanges. Les monomères hydrophobes éventuellement présents doivent être en une quantité suffisamment faible pour que le bloc A soit hydrosoluble.

[0029] On peut citer par exemple comme monomères hydrophobes (Ib) utilisables dans le bloc hydrosoluble ionique A :

- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyle de formule CH₂=CH-COOCCH₃ ;
- les vinyléthers de formule CH₂=CHOR₁₂ dans laquelle R₁₂ est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- l'acrylonitrile ;
- la caprolactone ;
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;
- les monomères siliconés insaturés, tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (II) suivante :

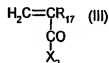


dans laquelle :

- R_{13} est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_1 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{14}$ où R_{14} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple comme monomères de ce type, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.
 - les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{15}$ et $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ dans lesquels R_{15} et R_{16} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$ ne dépasse pas 6.
 - les substituants R_{13} et X_1 étant tels que le monomère de formule (II) soit hydrophobe.
- et les mélanges de ces monomères.

[0030] Comme monomères hydrosolubles neutres (Ic), on peut citer par exemple :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butylolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R_{17} est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_2 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{18}$ où R_{18} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement acide carboxylique ($-\text{COOH}$), hydroxy ($-\text{OH}$) ; éther ($-\text{O}-$) ; amine primaire ($-\text{NH}_2$) ; amine secondaire ($-\text{NHR}_{19}$), tertiaire ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$), les radicaux R_{19} et R_{20} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{19} + \text{R}_{20}$ ne dépasse pas 6. On peut citer par exemple comme monomères de formule (III) où X_2 est un radical $-\text{OR}_{18}$, le (méth)

acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylène glycol ou de polyalkylène glycol.

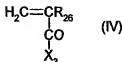
- les groupements $-NH_2$, $-NHR_{21}$ et $-NR_{21}R_{22}$ dans lesquels R_{21} et R_{22} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R_{21} + R_{22} ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{21} et R_{22} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ($-OH$); acide carboxylique (CO_2H); éther ($-O-$); amine primaire ($-NH_2$) amine secondaire ($-NHR_{23}$); ou amine tertiaire ($-NR_{23}R_{24}$), les radicaux R_{23} et R_{24} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24} ne dépasse pas 6. On peut citer par exemple comme monomères de ce type, le diméthylamino-éthylméthacrylamide et la N,N-diméthylacrylamide.
- les substituants R_{17} et X_2 étant tels que le monomère de formule (III) soit hydrosoluble.
- les mélanges de ces monomères (Ic).

[0031] Outre les monomères hydrosolubles indiqués ci-dessus, le bloc hydrosoluble ionique A peut également être un polymère hydrosoluble ionique tel que par exemple la polyéthylène imine.

[0032] Le bloc hydrosoluble ionique A est totalement ou partiellement neutralisé. On entend par « partiellement neutralisé » une neutralisation d'au moins 20 % en mole. Le taux de neutralisation est de préférence d'au moins 30 % et mieux de 40 à 100 % en mole. Le bloc hydrosoluble ionique A peut être neutralisé par une base minérale ou organique. Cette base peut être choisie, par exemple, parmi les sels de sodium, ammonium, lithium, calcium, magnésium, ammonium substitué par 1 à 4 groupes alkyle portant de 1 à 15 atomes de carbone, ou encore parmi les bases organiques comme la mono-, la di-, et la triéthanolamine, l'aminoéthylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, et les acides aminés basiques, tels que l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

[0033] Le bloc hydrophobe B est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Id), tels que par exemple :

- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyle de formule $CH_2=CH-COOCOCH_3$,
- les vinyloxyéthers de formule $CH_2=CHOR_{25}$ dans laquelle R_{25} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone,
- les alcènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et le butadiène,
- les monomères siliconés insaturés tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés, ainsi que les dérivés siliconés conduisant après polymérisation à des polymères siliconés, tels que le polydiméthylsiloxane.
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R_{26} est choisi parmi H , $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$;
- X_3 est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type $-OR_{27}$ où R_{27} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode,

brome, chlore, fluor) ; un groupement carboxylate ($-\text{CO}_2^-$), sulfonique ($-\text{SO}_3^-$), sulfate ($-\text{SO}_4^-$), phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), hydroxy ($-\text{OH}$), acide carboxylique ($-\text{COOH}$), éther ($-\text{O}-$), amine primaire ($-\text{NH}_2$), amine secondaire ($-\text{NHR}_{28}$), tertiaire ($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$) ou quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$), les radicaux R_{28} , R_{29} et R_{30} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{27} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ ne dépasse pas 22 ; ou bien R_{27} est un radical perfluoroalkyle, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

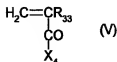
Comme monomères vinyliques hydrophobes comportant des groupements oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{27}$, on peut citer par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobomyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle. Comme monomère de formule (IV) avec un radical perfluoroalkyle constituant le groupe R_{27} , on peut citer par exemple l'acrylate d'éthyle perfluorooctyle et le (méth)acrylate de trifluorométhyle ;

- les groupements $-\text{NH}_3$, $-\text{NHR}_{31}$ et $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$ dans lesquels les radicaux R_{31} et R_{32} sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_{31} + \text{R}_{32}$ ne dépasse pas 22, lesdits radicaux R_{31} et R_{32} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ($-\text{OH}$), éther ($-\text{O}-$), carboxylate ($-\text{CO}_2^-$), sulfonique ($-\text{SO}_3^-$), sulfate ($-\text{SO}_4^-$), phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$), acide carboxylique ($-\text{COOH}$), amine primaire ($-\text{NH}_2$), amine secondaire ($-\text{NHR}_{28}$), tertiaire ($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$), ou quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$) où R_{28} , R_{29} et R_{30} ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{31} + \text{R}_{32} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ ne dépasse pas 22. R_{31} et R_{32} indépendamment l'un de l'autre peuvent également être un radical perfluoroalkyle, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.
- les substituants R_{26} et X_3 étant tels que le monomère de formule (IV) soit hydrophobe ;
- ou des mélanges de ces monomères (Id).

[0034] A côté des monomères hydrophobes (Id) indiqués ci-dessus et toujours présents, le bloc hydrophobe B des polymères de l'invention peut éventuellement être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles ioniques ou neutres (Ie), lesdits monomères hydrosolubles étant présents en une quantité suffisamment faible pour que le bloc B soit hydrophobe.

[0035] Comme monomères hydrosolubles (Ie), on peut citer par exemple les composés suivants ou leurs sels :

- l'acide (méth)acrylique ;
- l'acide styrène sulfonique ;
- l'acide vinyisulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique ;
- l'acide vinyl phosphorique ;
- l'anhydride maléique ;
- l'acide maléique ;
- l'acide itaconique ;
- l'acide crotonique ;
- le chlorure de diméthylallyl ammonium ;
- le chlorure de méthylvinylimidazolium ;
- le (méth)acrylamide ;
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide ;
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide ;
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butylolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$;
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine ;
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- R_{33} est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_4 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{34}$ où R_{34} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement carboxylate ($-\text{COO}^-$), acide carboxylique ($-\text{COOH}$), sulfonique ($-\text{SO}_3^-$), sulfate ($-\text{SO}_4^-$), phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2$), hydroxy ($-\text{OH}$), éther ($-\text{O}-$), amine primaire ($-\text{NH}_2$), amine secondaire ($-\text{NHR}_{35}$), amine tertiaire ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$) ou un ammonium quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) les radicaux R_{35} , R_{36} et R_{37} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ ne dépasse pas 6.

Comme monomères vinyliques comportant des groupes ester ($\text{X}_4 = \text{OR}_{34}$), on peut citer par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME), le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylène glycol ou de polyalkylène glycol.

- les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{35}$ et $-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$ dans lesquels les radicaux R_{35} et R_{36} sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_{35} + \text{R}_{36}$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{35} et/ou R_{36} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement carboxylate ($-\text{COO}^-$), sulfonique ($-\text{SO}_3^-$), sulfate ($-\text{SO}_4^-$) ; phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2$) ; hydroxy ($-\text{OH}$) ; acide carboxylique ($-\text{COOH}$), éther ($-\text{O}-$) ; amine primaire ($-\text{NH}_2$) ; amine secondaire ($-\text{NHR}_{35}$), tertiaire ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$) ou un ammonium quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) où R_{35} , R_{36} et R_{37} ont la même signification qu'indiquée ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ ne dépasse pas 6.

Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) comportant des groupes amide, on peut citer par exemple l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le chlorure de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC) et la N,N diméthylacrylamide.

- les substituants R_{33} et X_4 étant tels que le monomère de formule (V) soit hydrosoluble.
- et les mélanges des monomères (Ie).

[0036] Dans le polymère triblocs B-A-B, les deux blocs B peuvent être identiques ou différents.

[0037] Les polymères triblocs utilisés dans la composition de l'invention ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole. Le bloc hydrosoluble ionique A a une masse molaire allant de 600 g/mole à 300 000 g/mole, de préférence de 1 200 g/mole à 180 000 g/mole. Le bloc hydrophobe B a une masse molaire allant de 400 g/mole à 200 000 g/mole, de préférence de 800 g/mole à 120 000 g/mole.

[0038] Pour avoir un polymère hydrosoluble, la proportion du bloc hydrophile ionique A dans le polymère de l'invention est égale ou supérieure à 50 % en poids, et elle est de préférence supérieure à 60 % en poids par rapport au poids total du polymère triblocs (bloc A + blocs B).

[0039] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, si le polymère bloc utilisé dans la composition de l'invention contient un noyau aromatique, ce noyau n'est présent que dans un seul bloc (A ou B) mais jamais simultanément dans les blocs A et B.

[0040] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère tribloc comporte, comme bloc A, du polyacrylate de sodium et, comme bloc B, du polystyrène. Il peut s'agir plus spécialement du Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole).

[0041] Les polymères blocs de l'invention peuvent être préparés par les procédés de synthèse classiquement utilisés

pour obtenir des polymères blocs. On peut citer par exemple comme procédé de préparation, les polymérisations de type anionique ou cationique, et la polymérisation radicalaire contrôlée (voir "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou Trends Polym. Sci. 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), qui peut être mise en oeuvre suivant différents procédés comme par exemple la voie par transfert d'atomes (Atom Transfer Radical Polymerization ou ATRP) (voir JACS, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski et al.), la méthode des radicaux tels que les nitroxydes (Georges et al., Macromolecules, 1993, 26, 2987) ou encore la voie par transfert de chaîne réversible avec addition-fragmentation (Radical Addition-Fragmentation chain Transfer) telle que le procédé MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate) (Charmot D., Corpat P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G., Macromol. Symp., 2000, 150, 23). Les polymères triblocs utilisés dans la composition de l'invention peuvent être obtenus par ces procédés de synthèse. On peut aussi utiliser ces procédés pour obtenir un seul des deux types de blocs du polymère de l'invention, l'autre bloc étant introduit dans le polymère final par l'intermédiaire de l'amorceur utilisé ou bien par réaction de couplage entre les blocs A et B.

[0042] La quantité de polymère(s) triblocs dans la composition de l'invention peut varier selon le type de composition que l'on veut obtenir et le degré de gélification souhaitée. Elle peut aller par exemple de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 15 % en poids et mieux de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

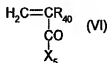
[0043] Comme indiqué plus haut, on observe une synergie quand les polymères triblocs B-A-B sont utilisés avec des polymères diblocs A'-B comprenant un bloc polymérique hydrosoluble neutre A et un bloc polymérique hydrophobe B. Ainsi, les polymères de l'invention peuvent être utilisés comme agents gélifiants, soit seuls (un ou plusieurs polymères triblocs B-A-B) soit en association avec un ou plusieurs polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, de structure diblocs A'-B où A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe tel que défini ci-dessus pour le copolymère triblocs. La quantité du polymère triblocs ionique B-A-B dans le mélange de polymères triblocs ionique B-A-B et de polymères diblocs neutres A'-B est supérieure à 10 % en poids et de préférence supérieure à 20 % en poids par rapport à la quantité totale de polymères triblocs et diblocs, ce qui signifie que sur 100 % de mélange, il doit y avoir au moins 10 % de polymère(s) triblocs.

[0044] Dans les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles neutres A'-B, le bloc polymérique hydrophobe B a la même définition que celle donnée précédemment pour les polymères triblocs.

[0045] Le bloc hydrosoluble neutre A' peut être un polymère (homopolymère ou copolymère) polyoxyalkylé et notamment polyoxyéthylé ou polyoxypropylé, comme par exemple le poly-oxyle d'éthylène (POE), le poly-oxyle de propylène (POP), les copolymères d'oxyde d'éthylène (OE), d'oxyde de propylène (OP) et leurs mélanges.

[0046] Le bloc hydrosoluble neutre A' peut également être obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (If) et leurs mélanges, comme par exemple :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butylolactame et la N-vinylcaprolactame,
- l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) suivante :



dans laquelle :

- R_{40} est choisi parmi H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_5 est choisi parmi :

- les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{41}$ où R_{41} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy ($-\text{OH}$); acide carboxylique ($-\text{COOH}$), éther ($-\text{O}-$); amine primaire ($-\text{NH}_2$); amine secondaire ($-\text{NHR}_{42}$); ou amine tertiaire ($-\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$), les radicaux R_{42} et R_{43} étant,

indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{41} + R_{42} + R_{43}$ ne dépasse pas 6.

Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) comportant des groupes esters, on peut citer par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylène glycol ou de polyalkylène glycol.

- les groupements $-NH_2$, $-NHR_{44}$ et $-NR_{44}R_{45}$ dans lesquels R_{44} et R_{45} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{44} + R_{45}$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{44} et R_{45} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement acide carboxylique ($-COOH$); hydroxy ($-OH$); éther ($-O-$); amine primaire ($-NH_2$); amine secondaire ($-NHR_{46}$), ou amine tertiaire ($-NR_{46}R_{47}$), les radicaux R_{46} et R_{47} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{44} + R_{45} + R_{46}$ et R_{47} ne dépasse pas 6.

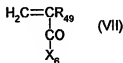
Comme monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) comportant des groupes amides, on peut citer par exemple la N,N diméthylacrylamide.

- les substituants R_{40} et X_6 étant tels que le monomère de formules (VI) soit hydrosoluble;
- et les mélanges de ces monomères (F).

[0047] A côté des monomères (If), le bloc hydrosoluble neutre A' peut éventuellement également être obtenu à partir des monomères hydrophobes (Ig), les dits monomères hydrophobes étant présents en une quantité suffisamment faible par rapport aux monomères (If) pour que le bloc A' soit soluble dans l'eau.

[0048] Comme monomères hydrophobes (Ig), on peut citer par exemple :

- le styrène et ses dérivés tel que la 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène,
- l'acétate de vinyle de formule $CH_2=CH-OCOCH_3$;
- les vinyléthers de formule $CH_2=CHOR_{48}$ dans laquelle R_{48} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- l'acrylonitrile,
- la caprolactone,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- les monomères siliconés insaturés, tels que le méthacryloxypropyl-tris(triméthylsiloxy)silane et les méthacrylamides siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R_{49} est choisi parmi H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$;
- X_6 est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type $-OR_{50}$ où R_{50} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone. Comme monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) comportant des groupes esters, on peut citer par exemple le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle;
- les groupements $-NH_2$, $-NHR_{51}$ et $-NR_{51}R_{52}$ dans lesquels R_{51} et R_{52} sont indépendamment l'un de

l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{51} + R_{52}$ ne dépasse pas 6 ;

- les substituants R_{49} et X_6 étant tels que le monomère de formule (VII) soit hydrophobe ;

- et les mélanges de ces monomères (Ig).

[0049] Les copolymères diblocs neutres A'-B ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole et 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole. Le bloc hydrosoluble neutre A' a une masse molaire allant de 500 g/mole à 250 000 g/mole, de préférence de 1 000 g/mole à 150 000 g/mole. Le bloc hydrophobe B a une masse molaire allant de 500 g/mole à 250 000 g/mole, de préférence de 1 000 g/mole à 150 000 g/mole.

[0050] La quantité du bloc hydrophile neutre A' dans le copolymère diblocs A'-B est supérieure à 50 % du poids total du polymère diblocs, et de préférence supérieure à 60 % du poids total du polymère diblocs.

[0051] Les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention peuvent présenter un pH variant dans une large gamme, et pouvant aller par exemple de 2 à 10, de préférence de 3 à 8 et mieux de 4 à 7.

[0052] La phase aqueuse des compositions selon l'invention comprend au moins de l'eau. Les compositions de l'invention peuvent contenir en plus de l'eau, au moins une phase huileuse et/ou un ou plusieurs solvants organiques, hydrophiles, lipophiles et/ou amphiphiles, physiologiquement acceptables, c'est-à-dire bien tolérés et donnant un toucher cosmétiquement acceptable.

[0053] Les solvants organiques peuvent représenter de 5 à 50 % du poids total de la composition. Les solvants organiques peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles, ou leurs mélanges. La quantité d'eau va de préférence de 10 à 99,99 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0054] Parmi les solvants organiques, on peut citer par exemple les mono-alcools inférieurs linéaires ou ramifiés

ayant de 1 à 8 atomes de carbone, comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; les polyols tels que le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyle isosorbide ; les polyéthylène glycols notamment ceux ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; les éthers d'éthylène glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther ; les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther ; les esters et éthers de polyol, tels que les esters de polypropylène glycol (PPG) et plus spécialement les esters de polypropylène glycol (PPG) et d'acide gras, les éthers de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate ; les esters d'acide gras et d'alkyle, tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle ; et leurs mélanges.

[0055] La composition de l'invention peut comprendre au moins une phase grasse dite aussi phase huileuse. La phase grasse ou phase huileuse peut représenter de 0 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Dans une émulsion, la phase huileuse représente de préférence de 0,1 à 50 % en poids et mieux de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0056] La phase grasse ou phase huileuse contient habituellement au moins une huile. Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglycol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules R^aCOOR^b et R^aOR^b dans laquelle R^a représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R^b représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyl, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl, les esters hydroxyle comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de trisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylène glycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de paraffine ;

- les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarique et leur mélange (alcool cétyl-stéarique), l'octyldodécanol, le 2-butyl octanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;
- les alcools gras alcoylés et notamment éthoxylés tels que l'oleth-12, le ceteareth-12 et le ceteareth-20 ;
- 5 - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-285912. Comme huiles fluorées, on peut citer aussi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTE PC1®" et "FLUTE PC3®" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécylfluoropentane et le tétradécylfluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALCYL®" par la Société Atochem ; le nonafluorométhoxybutane vendu sous la dénomination "MSX 4518®" par la Société 3M et le nonafluoréthoxysobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M ;
- 10 - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxylodiphénylsiloxanes, les diphenyldiméthicones, les diphenylméthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthylsiloxylsilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- 20 - leurs mélanges.

[0057] On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

[0058] Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthicones) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries.

[0059] Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

[0060] La composition de l'invention peut comprendre une phase aqueuse seule, ou une phase aqueuse et une phase grasse (émulsion E/H ou H/E) ou plusieurs phases aqueuses et une phase grasse (émulsion E/H/E) ou une phase aqueuse et plusieurs phases grasses (H/E/H). Elle peut ainsi constituer une solution, un gel, une émulsion (simple ou multiple).

[0061] Quand la composition est une émulsion, elle peut ne pas contenir de tensioactif émulsionnant mais elle peut aussi contenir au moins un tensioactif émulsionnant. Les tensioactifs émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).

[0062] Pour les émulsions H/E, on peut utiliser par exemple comme tensioactif émulsionnant, un tensioactif émulsionnant non ionique, comme les esters et éthers d'oses tels que le stéarate de sucrose, le cocate de sucrose, et le mélange de stéarate de sorbitan et de cocate de sucrose commercialisé par la société ICI sous la dénomination d'Arlatone 2121® ; les esters de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que le stéarate de glycérile, le stéarate de polyglycéril-2, le stéarate de sorbitan ; les éthers de glycérol ; les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés tels que l'éther oxyéthyléné, oxypropyléné de l'alcool laurique à 25 groupes oxyéthylénés et 25 groupes oxypropylénés (nom CTFA « PPG-25 laureth-25 ») et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA « C12-C15 Pareth-7 ») ; les polymères d'éthylène glycol, tels que le PEG-100, et leurs mélanges.

[0063] Pour les émulsions E/H, on peut citer par exemple comme tensioactif émulsionnant, les esters gras de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, et notamment les esters isostériques, oléiques et ricinoléiques de polyol, tels que le mélange de petrolatum, d'oléate de polyglycéril-3, d'isostéarate de glycérile, l'huile de ricin hydrogénée et d'ozokérite, vendu sous la dénomination PROTEGIN W® par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, le diisostéarate de polyglycérile, le sesqui-isostéarate de polyglycérile-2 ; les esters et éthers d'oses tels que le « Methyl glucose dioléate » ; les esters gras tels que le lanolate de magnésium ; les diméthicones copolyols et alkyl-diméthicones

copolymers tels que le Laurylméthicone copolymère vendu sous la dénomination DOW CORNING 5200 FORMULATION AID par la société Dow Corning et le Cetyl diméthicone copolymère vendu sous la dénomination ABIL EM 908 par la société Goldschmidt, et leurs mélanges.

[0064] Les tensioactifs émulsionnants peuvent être introduits tels quels ou sous forme de mélange avec d'autres tensioactifs émulsionnants et/ou avec d'autres composés tels que des alcools gras ou des huiles.

[0065] On peut aussi utiliser comme émulsionnants, des polymères amphiphiles tels que les copolymères acryliques modifiés comme par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Pemulen par la société Goodrich ; les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique à chaîne hydrophobe, tels que décrits dans le document EP-A-1 069 142 incorporé ici pour référence ; les polyoléfinés à terminaison succinique éventuellement estérifiée ou amidifiée, comme les composés décrits dans les documents US-A-4,234,435, US-A-4,708,763, US-A-5, 129,972, US-A-4,831,110, GB-A-2,156,799 et US-A-4,919,179 incorporés ici pour référence. Comme polyoléfinés à terminaison succinique, on peut citer notamment les polyisobutylènes à terminaison succinique modifiée, tels que les produits commercialisés sous les dénominations L2724 et L2721 par la société Lubrizol.

[0066] La quantité de tensioactif émulsionnant peut aller de 0 à 1 % dans les émulsions dites exemptes de tensioactif émulsionnant. Dans les autres émulsions, la quantité d'émulsionnant(s) (tensioactif émulsionnant et/ou polymère amphiphile) peut aller de 0,01 à 10 % du poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 5 % du poids total de la composition.

[0067] De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques hydrophiles ou lipophiles ; des tensioactifs moussants ; des polymères ; des agents hydratants ; des émoullissants ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des agents anti-radicaux libres ; des séquestrants ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des parfums ; des pigments ; des charges ; des agents filmogènes ; des matières colorantes, et leurs mélanges. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Gélifiants

[0068] Comme gélifiants, on peut citer par exemple les polymères hydrophiles tels que les polymères carboxyvinyl-iques comme les carbomères ; les polymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique solubles ou dispersibles en phase aqueuse comme le polymère commercialisé sous la dénomination « Hostacerin AMPS » par la société Clariant ; les polymères neutres synthétiques comme le polyvinylpyrrolidone (PVP), l'acétate de polyvinyle (PVA) ; les polysaccharides comme les gommes de guar, de xanthane et les dérivés de cellulose comme par exemple l'hydroxyéthylcellulose ; les dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispersibles comme les silicones acryliques et les silicones cationiques. On peut aussi utiliser des gélifiants lipophiles, tels que les argiles modifiées ou les polysaccharides modifiés.

Actifs

[0069] Comme actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple les agents hydratants et par exemple les hydrolysats de protéines et les polyols tels que la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les anti-inflammatoires ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines comme la vitamine A (rétinol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine E (tocophérol), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants tels que l'acide kojique, l'hydroquinone et l'acide caféique ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique et l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes tels que les caroténoïdes et les dérivés de vitamine A ; les filtres solaires ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les enzymes ; la DHEA et ses dérivés et métabolites ; les actifs anti-bactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou tricolosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou tricolcarban) et les acides indiqués ci-dessus et notamment l'acide salicylique et ses dérivés ; les agents matifiants comme les fibres ; les agents tenseurs ; et leurs mélanges.

Tensioactifs moussants

[0070] Comme tensioactifs moussants, on peut citer les tensioactifs moussants non ioniques, anioniques, ampho-terres et zwitterioniques et leurs mélanges.

[0071] Les tensioactifs moussants non ioniques peuvent être choisis par exemple parmi les alkyl polyglucosides (APG), les esters de maltose, les alcools gras polyglycérolés, les dérivés de glucamine comme l'éthyl-2 hexyl oxy-carbonyl n-méthyl glucamine, et leurs mélanges. Comme alkylpolyglucosides, on peut citer plus particulièrement le decylglucoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination MYDOL 10

® par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN 2000 UP ® par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS 10 ® par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la Société Seppic ; le lauryl-glucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N ® et PLANTACARE 1200 ® par la société Henkel ; et le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP ® par la société Henkel.

[0072] Les tensioactifs anioniques peuvent être choisis notamment parmi les carboxylates ; les dérivés des aminoacides tels que les sarcosinates et notamment les acylsarcosinates comme le lauroyl sarcosinate de sodium, le myristoyl sarcosinate de sodium ; les alkyl sulfates ; les alkyl éther sulfates comme le lauryl éther sulfate de sodium et le lauryl éther sulfate d'ammonium ; les sulfonates comme par exemple les alpha-oléfin sulfonates ; les iséthionates et acyliséthionates comme le cocoyliséthionate de sodium ; les laurates ; les sulfosuccinates ; les alkyl sulfoacétates ; les phosphates et alkylphosphates comme le phosphate de lauryle ; les polypeptides ; les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside ; les savons d'acides gras comme les sels de potassium ou de sodium des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique (laurate, myristate, palmitate et stéarate de potassium ou de sodium) ; et leurs mélanges.

[0073] Les tensioactifs amphotères et zwitterioniques peuvent être choisis par exemple parmi les bétaines comme la cocobetaine, la laurylbétaine, la laurylbétaine oxyéthylénée, la stéarylbtaine oxyéthylénée ; les N-alkylamidobétaines comme la cocamidopropyl bétaine ; les dérivés de la glycine comme le N-cocoylglycinate de sodium ou de potassium ; les sultaines comme le cocoyl-amidopropylhydroxysulfobetaine ; les alkyl polyaminocarboxylates ; les alkylamphoacétates comme le N-cocoyl-N-carboxyméthoxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-di-sodique et le N-cocoyl-N-hydroxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-sodique ; et leurs mélanges.

Filtres solaires

[0074] Les filtres solaires peuvent être choisis parmi les filtres organiques, les filtres physiques et leurs mélanges.

[0075] Comme exemples de filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer par exemple, désignés ci-dessus sous leur nom CTTA :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

[0076]

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

[0077]

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

[0078]

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés cinnamiques :

[0079]

- 5 - Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
 - Isopropyl Methoxy cinnamate,
 - Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
 10 - Cinoxate,
 - DEA Methoxycinnamate,
 - Diisopropyl Methylcinnamate,
 - Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

15 Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

[0080]

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
 20 - Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

[0081]

- 25 - Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
 - Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
 - Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
 - Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
 30 - Benzophenone-5
 - Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
 - Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » par AMERICAN CYANAMID
 - Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
 - Benzophenone-12

35 Dérivés du benzylidène camphre :

[0082]

- 40 - 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
 - 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,
 - Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
 - Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
 45 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
 - Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MESORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phényl benzimidazole :

[0083]

- 50 - Phénylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
 - Benzimidazolate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

[0084]

- 55 - Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

Dérivés du phényl benzotriazole :

5

[0085]

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE,

Dérivés anthraniliques :

10 [0086]

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

15

Dérivés d'imidazolines :

[0087]

20

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxolimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmonate :

25 [0088]

- Polyorganosiloxane à fonctions benzalmonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE

30

- et leurs mélanges.

[0089] Les filtres UV organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicapnophor Sulfonic,,
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazolate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Méthylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

40

[0090] Comme filtres solaires physiques, on peut citer par exemple les oxydes de titane ou de zinc, sous forme de micro- ou nanoparticules (nanopigments) éventuellement enrobés, et leurs mélanges. On peut citer par exemple le nanotitane hydrophile commercialisé sous la dénomination MIRASUN T1W60 par la société Rhodia, et le nanotitane lipophile commercialisé sous la dénomination MT100T par la société TAYCA.

55

Pigments

[0091] Les pigments sont notamment utilisés dans les compositions de maquillage. Comme pigments, on peut citer les pigments minéraux et notamment les oxydes métalliques tels que les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, les nacres telles que le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré ; et les pigments organiques tels que le noir de carbone et les laques qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques.

[0092] Ces pigments peuvent être traités de manière à rendre leur surface hydrophobe; ce traitement peut être effectué selon les méthodes connues de l'homme du métier; les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères.

Charges

[0093] Comme charges, on peut citer par exemple, outre les pigments, la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinique, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; et leurs mélanges.

[0094] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels adjuvants ajoutés à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

[0095] Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gels, de lotions, de laits, de crèmes plus ou moins onctueuses, de pâtes. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles. Le polymère bloc utilisé étant hydrosoluble, il est généralement introduit dans une phase aqueuse.

[0096] Les compositions de l'invention peuvent être utilisées comme produit de soin, de traitement, de protection, de nettoyage, de démaquillage, et/ou de maquillage des matières kératiniques (peau, cheveux, cuir chevelu, cils, sourcils, ongles ou muqueuses) tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin, des gels ou mousses pour le soin de la peau et/ou des muqueuses (lèvres).

[0097] Les compositions de l'invention peuvent contenir des filtres solaires et être ainsi également utilisées comme produit de protection solaire.

[0098] Les compositions peuvent être utilisées comme produits pour le maquillage, notamment le maquillage de la peau, des sourcils, des cils et des lèvres, tels que des crèmes pour le visage, des fonds de teint, des mascaras, des rouges à lèvres. De tels produits contiennent généralement des pigments.

[0099] Les compositions selon l'invention peuvent être également utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés pour le nettoyage de la peau du visage et/ou du corps et/ou pour le nettoyage des cheveux, par exemple comme produits capillaires y compris pour le soin et le conditionnement des cheveux.

[0100] L'invention a pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit capillaire rincé ou non-rincé.

[0101] L'invention a pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau et/ou des yeux.

[0102] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de soin pour la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.

[0103] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de maquillage.

[0104] L'invention a aussi pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comme produit de protection solaire (protection contre le soleil et/ou les U.V. des appareils à bronzer).

[0105] Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique (non-thérapeutique) d'une matière kératinique telle que la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses, caractérisé en ce qu'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Exemples

[0106] Le pouvoir gélifiant des polymères a été mis en évidence par rhéologie à l'aide d'un rhéomètre de type RS150 (Haake) fonctionnant à contrainte imposée, et équipé d'une géométrie cône/plan 35mm/2". Un système de régulation en température à effet Peltier permet d'assurer une mise en température de l'échantillon à 20°C pendant les mesures. Les caractérisations rhéologiques ont été réalisées en modes écoulement et dynamique.

Mesures en écoulement :

[0107] Les mesures sont effectuées en imposant une rampe ascendante et une rampe descendante en contrainte à l'équilibre de 0 Pa jusqu'à une contrainte correspondant à une vitesse de cisaillement de 500 s⁻¹. Ces mesures permettent d'évaluer la viscosité des systèmes étudiés pour des vitesses de cisaillement égales à 0,001 s⁻¹, 0,01 s⁻¹ et 100 s⁻¹.

Mesures en dynamique :

[0108] Les limites des domaines viscoélastiques linéaires ont été déterminées à 10⁻² et 1 Hz en soumettant l'échantillon à une série de contraintes sinusoïdales de fréquence fixe et d'amplitudes croissantes réparties de façon logarithmique entre deux bornes à raison de 5 points par décade. Le comportement viscoélastique linéaire est ensuite caractérisé en soumettant l'échantillon à une série de 20 contraintes sinusoïdales de fréquences logarithmiquement réparties entre 10 et 10⁻² Hz et d'amplitudes telles que l'amplitude de déformation soit constante et située dans le domaine linéaire précédemment déterminé. Ces mesures permettent d'évaluer le module complexe G* à 1 Hz et l'angle de perte δ à 1 Hz, dans le domaine de viscoélasticité linéaire. G* et δ sont les paramètres viscoélastiques utilisés pour mesurer les propriétés physiques des fluides viscoélastiques, comme expliqué dans « An introduction to rheology » de H.A. BARNES, J.F. HUTTON, K. WALTERS, pages 46 à 54 (Ed. Elsevier 1989). Le module G* est égale à la racine carrée de la somme des carrés du module élastique G' (module de conservation ou « storage modulus ») et du module de perte G'' (module de perte ou « loss modulus »). La tangente de l'angle de perte δ est égale au rapport G''/G'.

[0109] Dans les exemples suivants, le polymère tribloc utilisé a été préparé par polymérisation anionique.

Exemple 1

[0110] Solution aqueuse contenant 0,6% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère bloc, la quantité de bloc polymérique A représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

[0111] Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La préparation de cette solution ne nécessite pas de procédé de dispersion spécifique. Cette solution est transparente et gélifiée.

Mesures rhéologiques en écoulement :

[0112]

Viscosité (0,001 s⁻¹) = 2000 Pa.s

Viscosité (100 s⁻¹) = 0,3 Pa.s

Mesures rhéologiques en dynamique :

[0113]

G*(1 Hz) = 45 Pa

δ (1 Hz) = 8°

[0114] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) présente un pouvoir gélifiant de l'eau à une faible concentration massique (0,6%). Cette solution présente un caractère rhéofluidifiant et un comportement élastique marqués. Le pouvoir gélifiant de ce polymère est reproductible entre différents lots.

Exemple 2

[0115] Solution aqueuse contenant 3% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère bloc, la quantité de bloc polymérique A représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

[0116] Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La préparation de cette solution ne nécessite pas de procédé de dispersion spécifique. Cette solution est transparente et gélifiée.

Mesures rhéologiques en écoulement :

[0117]

Viscosité ($0,001 \text{ s}^{-1}$) = 20 000 Pa.s

Viscosité (100 s^{-1}) = 8 Pa.s

Mesures rhéologiques en dynamique :

[0118]

$G^*(1 \text{ Hz}) = 1200 \text{ Pa}$

$\delta(1 \text{ Hz}) = 4^\circ$

[0119] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) — Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) présente à une concentration massique égale à 3% un pouvoir gélifiant plus important qu'à une concentration de 0,6%. Son comportement élastique est également plus marqué. Le pouvoir gélifiant de ce polymère est reproductible entre différents lots.

Exemple 3

[0120] Solution aqueuse contenant 2% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Dans ce polymère triblocs, la quantité de bloc A (Bloc Polyacrylate de sodium hydrosoluble) représente 85,63 % du poids total du polymère triblocs.

[0121] Cette solution est préparée par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C pendant 7 heures. Cette solution est gélifiée et transparente.

Mesures rhéologiques en dynamique :

[0122] Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RFS III muni d'une géométrie cône plan 25 mm/0,04 rad, dans les conditions de mesures suivantes :

- Déformation = 0,15% afin de se situer dans le domaine de viscoélasticité linéaire,
- Fréquences comprises entre 0,01 rad/s et 100 rad/s,

[0123] Les valeurs des modules élastique G' et visqueux G'' mesurées pour une fréquence égale à 1 rad/s sont les suivantes :

$G'(1 \text{ rad/s}) = 350 \text{ Pa}$

$G''(1 \text{ rad/s}) = 50 \text{ Pa}$

[0124] Ces résultats montrent que ce polymère triblocs présente à une concentration de 2% (en poids) dans l'eau de bonnes propriétés de gélification.

Exemple 4

[0125] On prépare une solution aqueuse d'un mélange de polymères triblocs et diblocs : Cette solution aqueuse contient 0,6 % en poids d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) et 0,6 % en poids d'un polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Poly-oxyle d'éthylène

(7000 g/mole).

[0126] Cette solution est préparée par dissolution de la quantité adéquate de polymères sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La solution obtenue est transparente et gélifiée.

5 *Mesures rhéologiques en écoulement :*

[0127]

Viscosité ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 3000 Pa.s

10 Viscosité (100 s^{-1}) = 1 Pa.s

Mesures rhéologiques en dynamique :

[0128]

15 $G^*(1 \text{ Hz}) = 220 \text{ Pa}$
 $\delta(1 \text{ Hz}) = 7^\circ$.

Test comparatif

20

[0129] On compare le pouvoir gélifiant obtenu avec le mélange de polymères triblocs et diblocs de l'exemple 3 avec celui obtenu avec le polymère triblocs (exemple 1) et celui obtenu avec le polymère diblocs seul. Pour évaluer le pouvoir gélifiant du polymère diblocs, on prépare une solution aqueuse contenant 0,6 % en poids du polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Polyoxyde d'éthylène (7000 g/mole).

25 [0130] Cette solution est préparée par dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C. La solution obtenue est transparente et fluide.

Mesures rhéologiques en écoulement :

30 [0131]

Viscosité ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 0,012 Pa.s

Viscosité (100 s^{-1}) = 0,009 Pa.s

35 [0132] Le polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Poly oxyde d'éthylène (7000 g/mole) est soluble dans l'eau à une concentration de 0,6 % en poids, mais il ne présente pas de pouvoir gélifiant de l'eau dans ces conditions de concentrations.

[0133] En revanche, comme le montrent les mesures rhéologiques de l'exemple 3, l'association du polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) et du polymère diblocs Polystyrène (3600 g/mole) - Polyoxyde d'éthylène (7000 g/mole) permet d'obtenir une solution aqueuse gélifiée à de faibles concentrations massiques (0,6 % de chaque polymère).

40 [0134] On observe une synergie puisque les propriétés de gélification observées pour l'association sont très supérieures à celles des solutions à 0,6 % de chacun des polymères diblocs et triblocs considérés séparément (voir exemple 1 et résultat ci-dessus). Ces résultats mettent en évidence un effet de synergie de gélification pour le mélange des polymères triblocs ionique B-A-B et diblocs neutre A'-B.

Exemple 5 : Influence des tensioactifs sur le pouvoir gélifiant

50 [0135] Cet exemple met en évidence le maintien du pouvoir gélifiant des polymères utilisés selon l'invention, en présence de tensioactifs.

[0136] On prépare par simple dissolution de la quantité adéquate de polymère sous forme poudre dans l'eau déminéralisée, sous agitation à 25°C, une solution aqueuse contenant 1,2% (en poids) d'un polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole). Cette solution est transparente et gélifiée.

55

Sans tensioactif :

Mesures rhéologiques en écoulement :

5 [0137]

Viscosité ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 500 Pa.s

Viscosité (100 s^{-1}) = 1 Pa.s

10 Avec 0,24 % de tensioactif non ionique (PEG-100 stéarate) :

[0138]

Viscosité ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 500 Pa.s

15 Viscosité (100 s^{-1}) = 1 Pa.s

Avec 1,2 % de tensioactif non ionique (PEG-100 stéarate) :

[0139]

20 Viscosité ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 40 Pa.s

Viscosité (100 s^{-1}) = 0,4 Pa.s

[0140] Même si le pouvoir gélifiant a un peu diminué avec ce taux de tensioactif, il existe toujours.

25 Exemples de composition

[0141] Les exemples ci-après d'émulsions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

30 Exemple 6 : Sérum anti-âge

[0142]

35	Polymère triblocs	
	Polystyrène (2500 g/mole) — Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	0,8 %
	Conservateur	0,2 %
	Acide ascorbique	10 %
40	Dipropylène glycol	5 %
	Eau déminéralisée	84,2 %

[0143] Le sérum est préparée par dissolution du polymère triblocs dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, l'acide ascorbique et le dipropylène glycol, sous agitation pendant 2 heures.

45 [0144] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul d'épaissir la phase aqueuse. La formule obtenue est un sérum anti-âge ayant une belle texture.

Exemple 7 : Lait pour le corps (Emulsion H/E sans tensioactif émulsionnant)

50 [0145]

	Phase aqueuse :	
55	Polymère triblocs	
	Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	0,52 %
	Conservateur	0,2 %
	Eau déminéralisée	84,28 %

Phase huileuse :	
Huile de Parléam	9 %
Cyclohexadiméthylsiloxane	6 %

[0146] **Mode opératoire** : La phase aqueuse est préparée par dissolution du polymère dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, sous agitation pendant 2 heures. La phase huileuse est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation.

[0147] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul de gélifier la phase aqueuse et d'émulsionner la totalité de la phase huileuse. On obtient une belle émulsion gélifiée pouvant être utilisée comme lait pour le corps.

Exemple 8 : Crème hydratante (Emulsion H/E sans tensioactif émulsionnant)

[0148]

Phase aqueuse :	
Polymère triblocs	
Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) - Polystyrène (2500 g/mole)	2,6 %
Conservateur	0,2 %
Eau déminéralisée	82,2 %

Phase huileuse	
Huile de Parléam	9 %
Cyclohexadiméthylsiloxane	6 %

[0149] **Mode opératoire** : La phase aqueuse est préparée par dissolution du polymère dans de l'eau déminéralisée contenant le conservateur, sous agitation pendant 2 heures. La phase huileuse est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation.

[0150] Le polymère triblocs Polystyrène (2500 g/mole) - Polyacrylate de sodium (29800 g/mole) — Polystyrène (2500 g/mole) permet à lui seul de gélifier la phase aqueuse et d'émulsionner la totalité de la phase huileuse. On obtient une belle émulsion gélifiée pouvant être utilisée comme crème hydratante.

Revendications

- Composition cosmétique et/ou dermatologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins une phase aqueuse comportant au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs.
- Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles (Ia), ou de leurs sels, les monomères (Ia) étant choisis parmi :
 - l'acide (méth)acrylique,
 - l'acide styrène sulfonique,
 - l'acide vinyldisulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
 - l'acide vinyl phosphonique,
 - l'acide maléique,
 - l'acide itaconique,
 - l'acide crotonique,
 - le chlorure de diméthylallyl ammonium,
 - le chlorure de méthylvinylimidazolium,
 - les carboxybétaines ou sulfobétaines éthyléniques,

- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (I) suivante :



dans laquelle :

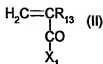
- R est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X est choisi parmi :

- les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_1$ où R_1 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate et/ou ammonium quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$), les radicaux R_2 , R_3 et R_4 étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3 + \text{R}_4$ ne dépasse pas 6 ; le radical R_1 étant éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement hydroxy ; acide carboxylique ; éther ; amine primaire ; amine secondaire ($-\text{NHR}_5$) ; amine tertiaire ($-\text{NR}_5\text{R}_6$), les radicaux R_5 et R_6 étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_1 + \text{R}_5 + \text{R}_6$ ne dépasse pas 6 ;
- les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_7$ et $-\text{NR}_7\text{R}_8$ dans lesquels R_7 et R_8 sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_7 + \text{R}_8$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_7 et/ou R_8 étant substitués par au moins un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate et/ou amine quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$), les radicaux R_9 , R_{10} et R_{11} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_9 + \text{R}_{10} + \text{R}_{11}$ ne dépasse pas 6 ; les radicaux R_7 et/ou R_8 étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; ou un groupement hydroxy ; éther ; acide carboxylique ; amine primaire ; amine secondaire ($-\text{NHR}_9$) ; ou amine tertiaire ($-\text{NR}_9\text{R}_{10}$) où R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_7 + \text{R}_8 + \text{R}_9 + \text{R}_{10}$ ne dépasse pas 6 ;
- les substituants R et X étant tels que le monomère de formule (I) soit hydrosoluble ;
- les mélanges de ces monomères.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble ionique A est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les monomères hydrophobes (Ib), les monomères hydrosolubles neutres (Ic), et leurs mélanges.

4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère hydrophobe (Ib) est choisi parmi :

- le styrène et ses dérivés,
- l'acétate de vinyle,
- les vinylières de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$ dans laquelle R_{12} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- l'acrylonitrile ;
- la caprolactone ;
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;
- les monomères siliconés insaturés ;
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (II) suivante :

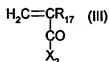


dans laquelle :

- R_{13} est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_1 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{14}$ où R_{14} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
 - les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{15}$ et $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ dans lesquels R_{15} et R_{16} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$ ne dépasse pas 6 ;
 - les substituants R_{13} et X_1 étant tels que le monomère de formule (II) soit hydrophobe ;
 - les mélanges de ces monomères.

5. Composition selon la revendication 3 ou 4 caractérisée en ce que le monomère hydrosoluble neutre (Ic) est choisi parmi :

- le (méth)acrylamide,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- l'anhydride maléique,
- la vinylamine,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone,
- l'alcool vinylique,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- R_{17} est choisi parmi H , $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$
- X_2 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{18}$ où R_{18} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement hydroxy ; acide carboxylique ; éther ; amine primaire ; amine secondaire ($-\text{NHR}_{19}$) ; ou amine tertiaire ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$) ; les radicaux R_{19} et R_{20} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{19} + \text{R}_{20}$ ne dépasse pas 6 ;
 - les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{21}$ et $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ dans lesquels R_{21} et R_{22} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{21} et R_{22} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement

acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire ($-NHR_{23}$) ; ou amine tertiaire ($-NR_{23}R_{24}$), les radicaux R_{23} et R_{24} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{21} + R_{22} + R_{23} + R_{24}$ ne dépasse pas 6 ;

- les substituants R_{17} et X_2 étant tels que le monomère de formule (III) soit hydrosoluble ;
- les mélanges de ces monomères.

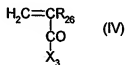
6. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le bloc hydrosoluble ionique A est un polymère hydrosoluble ionique.

7. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le bloc hydrosoluble ionique A est la polyéthylène imine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le bloc hydrosoluble ionique A est totalement ou partiellement neutralisé par une base minérale ou organique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le bloc hydrophobe B est obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Id), choisis parmi :

- le styrène et ses dérivés,
- l'acétate de vinyle,
- les vinyléthères de formule $CH_2=CHOR_{25}$ dans laquelle R_{25} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- la caprolactone,
- les alcènes,
- les monomères siliconés insaturés,
- les dérivés siliconés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R_{26} est choisi parmi H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$;
- X_3 est choisi parmi :

- les oxydes d'alkyle de type $-OR_{27}$ où R_{27} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 22 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate, hydroxy, acide carboxylique, éther, amine primaire, amine secondaire ($-NHR_{28}$), tertiaire ($-NR_{28}R_{29}$) ou quaternaire ($-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$), les radicaux R_{28} , R_{29} et R_{30} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ ne dépasse pas 22 ; ou bien R_{27} est un radical perfluoroalkyle, comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;

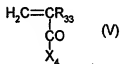
- les groupements $-NH_2$, $-NHR_{31}$, et $-NR_{31}R_{32}$ dans lesquels les radicaux R_{31} et R_{32} sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 22 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{31} + R_{32}$ ne dépasse pas 22, lesdits radicaux R_{31} et R_{32} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un

groupement hydroxy, éther, carboxylate, sulfonique, sulfate, phosphate, acide carboxylique, amine primaire, amine secondaire ($-NHR_{26}$), tertiaire ($-NR_{26}R_{29}$) ou quaternaire ($-N^+R_{26}R_{29}R_{30}$) où R_{26} , R_{29} et R_{30} ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{31} + R_{32} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ ne dépasse pas 22; ou bien R_{31} et R_{32} indépendamment l'un de l'autre sont un radical perfluoroalkyle comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;

- les substituants R_{26} et X_3 étant tels que le monomère de formule (IV) soit hydrophobe ;
- et les mélanges de ces monomères.

10. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le bloc hydrophobe B est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles ioniques ou neutres (le) choisis parmi les monomères suivants, ou leurs sels :

- l'acide (méth)acrylique ;
- l'acide styrène sulfonique ;
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique ;
- l'acide vinyl phosphonique ;
- l'anhydride maléique ;
- l'acide maléique ;
- l'acide itaconique ;
- l'acide crotonique ;
- le chlorure de diméthylallyl ammonium ;
- le chlorure de méthylvinylimidazolium ;
- le (méth)acrylamide ;
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide ;
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide ;
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyle cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone ;
- l'alcool vinylique ;
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine ;
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (V) suivante :

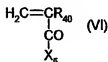


dans laquelle :

- R_{33} est choisi parmi H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_4 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{34}$ où R_{34} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate, acide carboxylique, sulfonique, sulfate, phosphate, hydroxy, éther, amine primaire, amine secondaire ($-NHR_{35}$), amine tertiaire ($-NR_{35}R_{36}$), ammonium quaternaire ($-N^+R_{35}R_{36}R_{37}$), les radicaux R_{35} , R_{36} et R_{37} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{34} + R_{35} + R_{36} + R_{37}$ ne dépasse pas 6 ;
 - les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{38}$ et $-\text{NR}_{38}R_{39}$ dans lesquels les radicaux R_{38} et R_{39} sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{38} + R_{39}$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{38} et/ou R_{39} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement carboxylate ; acide carboxylique ; sulfonique ; sulfate ; phosphate ;

hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (-NHR_{35}) ; tertiaire ($\text{-NR}_{35}\text{R}_{36}$) ou ammonium quaternaire ($\text{-N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) où R_{35} , R_{36} et R_{37} ont la même signification qu'indiquée ci-dessus, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ ne dépasse pas 6 ;

- 5 - les substituants R_{35} et X_4 étant tels que le monomère de formule (V) soit hydrosoluble ;
- et les mélanges de ces monomères.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère triblocs
10 a une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polymère triblocs
 a une masse molaire allant de 2 000 g/mole à 300 000 g/mole.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la proportion du
15 bloc hydrophile ionique A dans le copolymère est supérieure à 60 % en poids par rapport au poids total des blocs A et B.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 7 à 10 et 12 à 13, **caractérisée en ce que** le bloc
20 polymérique ionique A est totalement hydrosoluble et le bloc polymérique B est totalement hydrophobe.
15. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le polymère triblocs comporte, comme
 bloc A, du polyacrylate de sodium et, comme bloc B, du polystyrène.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la quantité de poly-
25 mère(s) va de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient en outre
30 au moins un polymère diblocs A'-B hydrosoluble ou hydrodispersible, dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe conforme aux revendications 9 et 10.
18. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la quantité du polymère triblocs ionique
 B-A-B est supérieure à 10 % en poids par rapport à la quantité totale de polymères triblocs et diblocs.
19. Composition selon la revendication 17 ou 18, **caractérisée en ce que** le bloc A' est obtenu à partir d'un ou plusieurs
35 monomères hydrosolubles choisis parmi les monomères (II) suivants :
- le (méth)acrylamide,
 - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
 - 40 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone,
 - l'alcool vinylique,
 - l'anhydride maléique,
 - la vinylamine,
 - 45 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (VI) suivante :



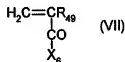
50 dans laquelle :

- R_{40} est choisi parmi H, -CH_3 , $\text{-C}_2\text{H}_5$ ou $\text{-C}_3\text{H}_7$;
- X_5 est choisi parmi :

- les oxydes d'alkyle de type ---OR_{41} où R_{41} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ; un groupement acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (---NHR_{42}) ; ou amine tertiaire ($\text{---NR}_{42}\text{R}_{43}$), les radicaux R_{42} et R_{43} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{41} + R_{42} + R_{43}$ ne dépasse pas 6 ;
- les groupements ---NH_2 , ---NHR_{44} et $\text{---NR}_{44}\text{R}_{45}$ dans lesquels R_{44} et R_{45} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{44} + R_{45}$ ne dépasse pas 6, lesdits radicaux R_{44} et R_{45} étant éventuellement substitués par un atome d'halogène ; un groupement acide carboxylique ; hydroxy ; éther ; amine primaire ; amine secondaire (---NHR_{46}) ; ou amine tertiaire ($\text{---NR}_{46}\text{R}_{47}$), les radicaux R_{46} et R_{47} étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_{44} + R_{45} + R_{46}$ et R_{46} et R_{47} ne dépasse pas 6 ;
- les substituants R_{40} et X_5 étant tels que le monomère de formule (VI) soit hydrosoluble ;
- et les mélanges de ces monomères.

20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le bloc hydrosoluble neutre A' est obtenu en outre à partir d'un ou plusieurs monomères hydrophobes (Ic) choisis parmi les monomères suivants :

- le styrène et ses dérivés,
- l'acétate de vinyle,
- les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{48}$ dans laquelle R_{48} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- l'acrylonitrile,
- la caprolactone,
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- les monomères siliconés insaturés,
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R_{49} est choisi parmi H, ---CH_3 , $\text{---C}_2\text{H}_5$ ou $\text{---C}_3\text{H}_7$;
- X_6 est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type ---OR_{50} où R_{50} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
 - les groupements ---NH_2 , ---NHR_{51} et $\text{---NR}_{51}\text{R}_{52}$ dans lesquels R_{51} et R_{52} sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $R_{51} + R_{52}$ ne dépasse pas 6 ;
 - les substituants R_{48} et X_6 étant tels que le monomère de formule (VII) soit hydrophobe ;
 - et leurs mélanges.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que le polymère diblocs neutre a une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, **caractérisée en ce que** la quantité du bloc hydrophile neutre A' dans le polymère diblocs A'-B est supérieure à 50 % du poids total du polymère dibloc.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient un milieu physiologiquement acceptable.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient en outre au moins un solvant organique choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.
25. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** les solvants organiques sont choisis dans le groupe constitué par les mono-alcools ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les polyols, les mono- et di-alkyl isosorbides, les polyéthylène glycols, les éthers d'éthylène glycol, les éthers de propylène glycol, les éthers de polyol, les esters de polyol, les esters d'acide gras et d'alkyle, et leurs mélanges.
26. Composition selon la revendication 24 ou 25, **caractérisée en ce que** le ou les solvants organiques représentent de 5 à 50 % du poids total de la composition.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue une solution, un gel ou une émulsion.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins une phase huileuse.
29. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la phase huileuse comprend au moins une huile.
30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 et 28 à 29, **caractérisée en ce qu'elle** constitue une émulsion H/E, E/H, E/H/E, H/E/H.
31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient en outre au moins un adjuvant choisi dans le groupe constitué par les gélifiants et/ou épaississants ; les polymères ; les tensioactifs moussants ; les agents hydratants ; les émoullissants ; les actifs hydrophiles ou lipophiles ; les agents anti-radicaux libres ; les séquestrants ; les antioxydants ; les conservateurs ; les agents alcalinisants ou acidifiants ; les parfums ; les pigments ; les charges ; les agents filmogènes ; les matières colorantes ; et leurs mélanges.
32. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'actif est choisi parmi les hydrolysats de protéines ; les anti-inflammatoires ; les polyols ; les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines ; l'urée ; la caféine ; les dépigmentants ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides ; les rétinolides ; les filtres solaires ; l'hydrocortisone ; la mélatonine ; les extraits d'algues, de champignons, de végétaux, de levures, de bactéries ; les enzymes ; la DHEA et ses dérivés et métabolites ; les actifs anti-bactériens ; les agents matifiants ; les agents tenseurs ; et leurs mélanges.
33. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'actif est choisi parmi la vitamine A, la vitamine C, la vitamine E, la vitamine B5, la vitamine B3, leurs dérivés et leurs mélanges.
34. Composition selon la revendication 32 ou 33, **caractérisée en ce que** l'actif est choisi parmi le triclosan, le triclo-carban, l'acide salicylique et ses dérivés, et leurs mélanges.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, **caractérisée en ce que** l'actif est un filtre solaire choisi parmi les filtres organiques, les filtres physiques et leurs mélanges.
36. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le filtre organique est choisi les dérivés de l'acide para-aminobenzoïque ; les dérivés salicyliques ; les dérivés du dibenzoylméthane ; les dérivés cinnaamiques ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés du benzylidène camphre ; les dérivés du phényl benzimidazole ; les dérivés de la triazine ; les dérivés du phényl benzotriazole ; les dérivés anthraniliques ; les dérivés d'imidazoles ; les dérivés du benzalmonate ; et leurs mélanges.

37. Composition selon la revendication 35, **caractérisée en ce que** le filtre physique est choisi parmi les oxydes de titane, les oxydes de zinc et leurs mélanges.
38. Composition selon la revendication 31, **caractérisée en ce que** le tensioactif moussant est choisi parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères et zwitterioniques, et leurs mélanges.
39. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le tensioactif moussant est choisi parmi les alkyl polyglucosides ; les esters de maltose ; les alcools gras polyglycérolés ; les dérivés de glucamine ; les carboxylates ; les dérivés des aminoacides ; les alkyl sulfates ; les alkyl éther sulfates ; les sulfonates ; les iséthionates et acyliséthionates ; les taurates ; les sulfosuccinates ; les alkyl sulfoacétates ; les phosphates et alkylphosphates ; les polypeptides ; les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside ; les savons d'acides gras ; les bétaines ; les N-alkylamidobétaines ; les dérivés de la glycine ; les sultaines ; les alkyl polyaminocarboxylates ; les alkylamphoacétates ; et leurs mélanges.
40. Composition cosmétique et/ou dermatologique sous forme d'émulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend de 0 à environ 1 % en poids de tensioactif émulsionnant, par rapport au poids total de la composition, et qu'elle est conforme à la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 et 28 à 39.
41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** constitue un produit de soin, de traitement, de protection, de nettoyage, de démaquillage et/ou de maquillage des matières kératiniques.
42. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** la matière kératinique est la peau.
43. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de soin pour la peau, les cheveux, le cuir chevelu, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses.
44. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de maquillage.
45. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de protection solaire.
46. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit capillaire rincé ou non-rincé.
47. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau et/ou des yeux.
48. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, **caractérisé en ce que** l'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 40.
49. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la matière kératinique est la peau.
50. Utilisation d'au moins un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible, de structure triblocs B-A-B, où A est un bloc polymérique hydrosoluble ionique et B un bloc polymérique hydrophobe et où la quantité de bloc polymérique A est égale ou supérieure à 50 % du poids total du polymère triblocs B-A-B, pour gélifier et/ou épaissir une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins une phase aqueuse.
51. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le bloc polymérique ionique A est totalement hydrophile et le bloc polymérique B est totalement hydrophobe.
52. Utilisation selon la revendication 50 ou 51, **caractérisée en ce que** la composition comprend en outre un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible diblocs A'-B dans lequel A' est un bloc polymérique hydrosoluble neutre et B un bloc polymérique hydrophobe.

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 1582

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Inv.CI.7)
X	C. TSITSILIANIS ET AL.: "An Associative Polyelectrolyte End-Capped with Short Polystyrene Chains." MACROMOLECULES , vol. 33, no. 8, 2000, pages 2936-2943, XP002202464 * le document en entier *	1-52	A61K7/48
X	WO 01 16187 A (RHODIA CHIMIE) 8 mars 2001 (2001-03-08) * revendications 1-14,23,24; exemple 11 *	1-52	
X	EP 0 947 527 A (B.F. GOODRICH) 6 octobre 1999 (1999-10-06) * revendications 1,2,12,18,24-26,30,46,55,66; exemple 5 *	1-52	
X	EP 1 002 527 A (L'ORÉAL) 24 mai 2000 (2000-05-24) * colonne 2, ligne 36 - colonne 3, ligne 36; revendications 1-5 *	1	
A	FR 2 710 646 A (LVMH RECHERCHE) 7 avril 1995 (1995-04-07) * revendications 1-21 *	1-52	A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 décembre 2002	Examinateur Willekens, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : indiquer au principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date O : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : éléments de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : artère-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1033 (01-00) (P44/02/02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1582

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-12-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
WO 0116187 A	08-03-2001	AU 7295900 A	26-03-2001
		BR 0013695 A	16-07-2002
		CN 1378563 T	06-11-2002
		EP 1208119 A1	29-05-2002
		WO 0116187 A1	08-03-2001
		NO 20021013 A	02-05-2002
		US 2001034428 A1	25-10-2001
		US 2001044498 A1	22-11-2001
EP 947527 A	06-10-1999	EP 0947527 A1	06-10-1999
EP 1002527 A	24-05-2000	FR 2783706 A1	31-03-2000
		BR 9904529 A	14-11-2000
		EP 1002527 A2	24-05-2000
		JP 2000095630 A	04-04-2000
		KR 2000023432 A	25-04-2000
		US 6277388 B1	21-08-2001
FR 2710646 A	07-04-1995	FR 2710646 A1	07-04-1995
		DE 69403811 D1	17-07-1997
		DE 69403811 T2	22-01-1998
		EP 0721472 A1	17-07-1996
		WO 9509874 A1	13-04-1995
		JP 9503241 T	31-03-1997
		US 5711940 A	27-01-1998

EPO FORM 1246

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
11 April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/28357 A1(51) International Patent Classification⁷: A61K 7/06

(21) International Application Number: PCT/EP01/11304

(22) International Filing Date:
27 September 2001 (27.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

0024182.8	3 October 2000 (03.10.2000)	GB
09678,085	3 October 2000 (03.10.2000)	US
0028604.7	23 November 2000 (23.11.2000)	GB
0028605.4	23 November 2000 (23.11.2000)	GB

(71) Applicant (for AE, AG, AU, BB, BZ, CA, CY, GB, GD, GH, GM, IE, IL, KE, LC, LK, LS, MN, MW, NZ, SD, SG, SL, SZ, TT, TZ, UG, ZA, ZW only): UNILEVER PLC (GB/GB); Unilever House, Blackfriars, London EC4P 4BQ (GB).

(71) Applicant (for AL, AM, AT, AZ, BA, BE, BG, BR, BY, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GE, GR, HR, HU, ID, IS, IT, JP, KG, KP, KR, KZ, LR, LT, LU, LV, MA, MC, MD, MG, MK, MX, MY, NL, NO, PH, PL, PT, RO, RU, SE, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, UZ, VN, YU only): UNILEVER NV (NL/NL); Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).

(71) Applicant (for IN only): HINDUSTAN LEVER LIMITED (IN/IN); Hindustan Lever House, 165/166 Backbay Reclamation, Maharashtra, 400 020 Mumbai (IN).

(72) Inventors: FRECHET, Jean, M., J.; 6414 Swainland Road, Oakland, CA 94611 (US). HAJDUK, Damian; 1146 Brace Avenue, San Jose, CA 95125 (US). KHOSHDEL, Ezat; Unilever Research Port Sunlight,

Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). LIU, Mingjun; 2386 Sutter Avenue, Apt 5, Santa Clara, CA 95050 (US). NIELSEN, Ralph, B.; 5760 Harder Street, San Jose, CA 95129 (US). REID, Euan, Stuart; Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside CH63 3JW (GB). RUTHERFORD, Keith, Leslie; Unilever Home & Personal Care USA, 3100 East Golf Road, Rolling Meadows, Chicago, IL 60008 (US).

(74) Agents: ELLIOTT, Peter, William et al.; Unilever PLC, Patent Department, Colworth House, Sharnbrook, Bedford, Bedfordshire MK44 1LQ (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/28357 A1

(54) Title: COSMETIC AND PERSONAL CARE COMPOSITIONS

(57) Abstract: Cosmetic or personal care compositions, such as for styling hair, comprise a thermoplastic elastomer which is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C bonds and two or more flanking polymers. Each flanking polymer is covalently bound to an end of the core polymer and the copolymer is soluble at a level of at least 1% by weight in water at 25°C. The compositions comprise a cosmetically acceptable diluent or carrier.

COSMETIC AND PERSONAL CARE COMPOSITIONS**Field of the Invention**

The present invention relates to cosmetic and personal care compositions, such as hair styling compositions, containing block copolymers, and to their use in the treatment of hair.

Background and Prior Art

Cosmetic and personal care compositions such as hair styling sprays, mousses, gels, shampoos and conditioners, frequently contain resins, gums and adhesive polymers to provide a variety of benefits, for example, film-forming ability, thickening, sensory properties and hair shaping and setting.

Polymers for use in such compositions are usually linear or graft homo- or co-polymers which contain various monomers in an alternating, random manner.

Graft copolymers are known for use as film-forming polymers in hair care and other personal care compositions. These graft copolymers typically comprise a polymeric backbone and one or more macromonomers grafted to the backbone, in which the physical and chemical attributes such as glass transition temperature and water solubility can be selected independently for

the polymeric backbone and macromonomer grafts in order to provide the desired overall polymer properties.

For example, WO95/01383 and WO95/01384 describe the use of water or alcohol soluble or dispersible graft copolymers in hair and skin care compositions, in which the copolymer has a backbone and two or more polymeric side chains, and is formed by copolymerisation of randomly repeating monomer units A and B. Monomer A is selected to have a hydrophobic character and macromonomer B comprises a long hydrophilic part. EP-A-0412704, EP-A-0408313 and EP-A-0412707 have suggested the use of silicone grafted acrylate copolymers in hair care applications. US 4,988,506 describes the use of non-pressure sensitive polysiloxane-grafted copolymers in hair care compositions. US 5,986,015 describes graft copolymers and hair care compositions containing them.

Block copolymers have an advantage over graft copolymers in that the polymer architecture can be controlled more readily. This is particularly important when designing polymers with segments of distinct physical and chemical properties for particular applications. Graft copolymers typically have many side chains and are not characterised as block copolymers.

WO 98/53794 discusses (AB)_n block copolymers, where A is a silicone block and B is a vinylic block. US 5,271,930 (Fintex Inc) describes benzoate esters of polyalkoxylated block copolymers, such as PLURONICS™, for skin and hair care compositions. US 5,472,686 and US 5,660,819 (both

Nippon Unicar) describe non-hydrolysing block copolymers comprising a linear polysiloxane-polyoxyalkylene block as a repeating unit in cosmetic formulations. US 5,965,115 and US 5,972,356 (both Procter & Gamble) describe the use of silicone-polyoxyalkylene copolymer surfactants for improving stability of a polyorganosilicone emulsion in personal care compositions.

ABA triblock copolymers where the A blocks are hard and the B block is soft, are generally referred to as "thermoplastic elastomers". Such polymers are multiphase compositions in which the phases are intimately dispersed. A well known material of this type is, for example, poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) commonly known as Kraton™ and available from Shell Chemicals Company. However, these materials are only soluble in common organic solvents such as toluene and they are not soluble in cosmetically acceptable solvents such as water and ethanol.

US 5,980,878 discloses thermoplastic elastomers for use in hair and skin care compositions which have a backbone polymer and a plurality of polymeric side chains bound along the length of the backbone polymer. The polymers described, which have a backbone and a plurality of pendant polymer chains, are effectively graft copolymers.

International applications numbers PCT/EP00/04225 and PCT/EP00/04429 describe polysiloxane block copolymers which are built up from units of the formula [A] and [B], in which A is a polymeric block built up from radically

polymerisable monomer and B is a polysiloxane block. The block copolymers may be used in cosmetic and personal care compositions.

GB 1425228 discloses hair spray or setting lotions containing ABA block copolymers. The polymers are water insoluble and organic solvents are required in the compositions in order to solubilise the polymers. In all of the examples given, the A blocks are poly(2-vinyl pyridine) and a typical B block is polybutadiene.

Compositions suitable for application to the hair containing two-block or three-block copolymers are described in GB 1512280. The polymers contain an A block which is a homopolymer obtained from the polymerisation of an amino-substituted methacrylate ester, optionally quaternised. In all of the examples, an organic solvent, such as an alcohol, is required in order to solubilise the polymer and there is no suggestion in the document that the copolymers would be soluble in water.

It is an object of the present invention to provide cosmetic and personal care compositions which exhibit advantages over the compositions of the prior art. In particular, the invention aims to provide a novel class of polymers for use in cosmetic and personal care compositions. The invention involves compositions containing polymers which can be produced relatively readily, and which have properties that can be tailored to the particular application. The hair treatment compositions of the invention which are useful for

styling hair may have advantages in terms of longer lasting hold and/or improved feel.

Summary of the Invention

In a first aspect, the present invention provides a cosmetic or personal care composition comprising a thermoplastic elastomer which is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C bonds and two or more flanking polymers, each flanking polymer being covalently bound to an end of the core polymer, wherein the copolymer is soluble at a level of at least 1% by weight in water at 25°C, and a cosmetically acceptable diluent or carrier.

Further provided by the invention in a second aspect is a cosmetic method of treating hair which comprises applying to the hair a composition of the invention.

In a third aspect, the invention provides the use of a composition of the invention for the cosmetic treatment of hair.

Brief Description of the Drawings

The accompanying drawings illustrate, by way of example only, preferred embodiments of the invention.

Figure 1 is a plot showing SEC traces of an ABA copolymer which may be used in the compositions of the invention

after polymerization of the midblock, and after addition of the endblocks to the midblock.

Figure 2 shows the in-phase (G') and out-of-phase (G'') components of the complex rheological modulus G^* as a function of frequency (ω) for a copolymer of DMA and MEA which may be used in a composition of the invention.

Detailed Description of the Invention

The present invention involves the development of polymers for use in compositions for cosmetic and personal care applications. The compositions comprise a thermoplastic elastomer. The thermoplastic elastomer is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C (ie, carbon-carbon) bonds and two or more flanking polymers. The linkages in the backbone of the core polymer preferably comprise greater than 50%, more preferably greater than 75%, most preferably greater than 95%, such as, for example, at least 99% (these percentages being by number) C-C bonds. In some cases, the backbone may contain 100% (by number) C-C bonds. Other bonds which may be present in the backbone of the core polymer, in addition to the C-C bonds, include, for example, C-O bonds. The flanking polymers are bound to an end of the core polymer. Preferably, the flanking polymers comprise at least a proportion of C-C (ie, carbon-carbon) bonds. The linkages in the backbone of the flanking polymer preferably comprise greater than 50%, more preferably greater than 75%, most preferably greater than 95%, such

as, for example, at least 99% (these percentages being by number) C-C bonds. In some cases, the backbone of the flanking polymer may contain 100% (by number) C-C bonds. Other bonds which may be present in the backbone of the flanking polymer, in addition to the C-C bonds, include, for example, C-O bonds.

The core polymer can take a number of different forms. For example, the core polymer may be linear or star-shaped (the latter polymers also being termed "aerial"). Star-shaped polymers may have three or more arms. When the core polymer is linear, a flanking polymer is bound to each end of the core polymer and the resulting block copolymer is an ABA block copolymer; this is a preferred embodiment of the present invention. When the core polymer is star-shaped, a flanking polymer is bound to each end of the core polymer and the block copolymer therefore contains as many flanking polymers as there are points or free ends in the star shaped polymer. For example, if the star shaped core polymer has four ends the block copolymer will comprise four flanking polymer groups.

Therefore, the block copolymer may have the structure $(AB)_n$ -Core, where A and B are polymeric blocks, n is 2 or more (preferably 2, or 4, 6, 8 or 12) and Core is a non-polymeric linking core. For ABA block copolymers, there may or may not be a non-polymeric core in the B block, depending on how polymerisation is carried out. In one preferred embodiment of the invention, the A and B blocks are each derived from a single monomer.

Usually, the flanking polymer (such as component A in an ABA block polymer) comprises or consists of a material that is hard at room temperature (ie, it has a high Tg) but becomes soft and fluid upon heating. Such materials are known in the art as "hard" blocks. The core polymer (such as component B in an ABA block copolymer) comprises or consists of a material that is soft at room temperature (ie, it has a low Tg). Materials of this latter type are known in the art as "soft blocks".

The glass transition temperature (Tg) of the flanking polymer (eg, in the case of an ABA block copolymer, the A blocks) is typically from 0 to 300°C, preferably from 25 to 175°C, more preferably from 30 to 150°C. The glass transition temperature of the core polymer (eg, in the case of an ABA block copolymer, the B blocks) is typically from -200 to 150°C, preferably from -100 to 75°C, more preferably from -100 to 50°C, most preferably from -75 to 50°C (such as from -75 to less than 30°C). Those skilled in the art will appreciate that the particular Tg values in any given case will depend on the overall nature of the polymer and the identity of the particular core and flanking polymers. The main requirement is that the flanking polymers will constitute hard blocks, whilst the core polymer will be a soft block. Typically, this means that the Tg of the flanking polymers will be higher than that of the core polymer.

Tg or glass transition is a well-known term in polymer science that is used to describe the temperature at which

a polymer or a segment thereof undergoes a transition from a solid or brittle material to a liquid or rubber-like material. The glass transition temperature can be measured by a variety of standard techniques that are well known in polymer science. A common technique for the determination of glass transition temperature is differential scanning calorimetry, commonly known as DSC. The glass transition phenomenon in polymers is described in polymer textbooks and encyclopaedias, for example "Principles of Polymer Chemistry", A Ravve, Plenum Press, New York and London 1995, ISBN 0-306-44873-4.

The core and flanking polymer segments are generally thermodynamically incompatible and they will therefore phase separate into multiphase compositions in which the phases are intimately dispersed.

The flanking and core polymers are typically selected in a manner so as to produce a block copolymer with balanced hydrophilic/hydrophobic character. The copolymer is, for example, soluble in water, and may also be soluble in ethanol or mixtures of ethanol and water or soluble in other cosmetically acceptable diluents or carriers.

The copolymer is soluble in water at a level of at least 1% by weight (more preferably at least 5% by weight, eg, 1 to 25% by weight or 5 to 25% by weight) at 25°C. By soluble in water, it is meant that the copolymer does not phase separate, and preferably forms stable micelles, (for example over a period of at least 2 hours, more preferably at least 24 hours) for a 1% (or other

specified value) by weight solution in distilled water at 25°C.

The core polymer typically has a number average molecular weight of from 100 to 10,000,000 Da (preferably from 2,000 to 200,000 Da, more preferably from 10,000 to 100,000 Da) and a weight average molecular weight of from 150 to 20,000,000 Da (preferably from 5,000 to 450,000 Da, more preferably from 20,000 to 400,000 Da). The flanking polymers preferably have a number average molecular weight of from 80 to 500,000 Da (preferably from 100 to 100,000 Da, more preferably from 100 to 20,000 Da) and a weight average molecular weight of from 80 to 700,000 Da (preferably from 100 to 250,000 Da, more preferably from 200 to 50,000 Da). The molar ratio of the core polymer to the flanking polymers is typically from 1:10 to 10:1. For example, the molar ratio of the core polymer to the flanking polymers may be from 3:1 to 10:1.

The block copolymers of the invention preferably have elastic moduli of from 1 to 1000 MPa, determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C.

The viscosity of the polymer is preferably less than 15 mPas (centipoise; cp), more preferably less than 12 mPas, such as for example in the range from 3 to 12 mPas (cp), as estimated for 5 wt% polymer in 50 vol % aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionised water of 1 mPas.

Polymers having this viscosity are particularly useful in hair styling products which are formulated as sprays. For use in other hair styling applications, the viscosity of the polymers may be well outside this range.

Preferably, the block copolymers of the invention retain a relatively high bond strength under conditions of relatively high humidity. The polymers preferably have a bond strength of at least 30 g at 25°C and 30% relative humidity, the bond strength being determined by the method described herein in the examples in the section under the heading "Method for determining bond strengths". More preferably, the polymers have a bond strength of at least 15 g at 25°C and 50% relative humidity, even more preferably a bond strength in the range of from 15 g to 30 g at 25°C and 50% relative humidity.

The block copolymers also preferably have an elastic modulus of less than 0.45 GPa, as determined by the method described herein in the examples in the section under the heading "Method for determining elastic modulus". Preferably, the polymer has an elastic modulus in the range of from 0.01 to 0.45 GPa, more preferably 0.05 to 0.45 GPa, most preferably 0.1 to 0.45 GPa.

The fact that the polymer retains a degree of bond strength at relatively high temperatures and high humidity means that the styling composition can continue to be effective at styling hair under these conditions.

Preferably, the polymer consists essentially of (ie, contains at least 95% and preferably substantially 100%) atoms selected from carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen.

It will be appreciated that the particular bond strength of the polymer, which is most suitable for use in a composition of the invention, will depend on the nature of the intended market for the styling composition. The needs of the particular market will be dictated by, for example, typical temperature and humidity conditions in the geographical location defining that market (regions of higher temperature and/or humidity requiring higher bond strengths) and the preferences of local users of the composition (which will be dictated by hair type and fashion and/or cultural considerations). Thus, a variety of different polymers having a variety of different bond strengths and other physical properties are potentially useful in the compositions of the invention. In order to achieve the desired bond strength and humidity resistance and to balance this with the local requirements of users of hair styling compositions, the chemical composition of the polymers can be adjusted to optimise the balance of the desired bond strength with other physical properties, such as glass transition temperature and water solubility.

Each of the flanking polymers may, independently, comprise the same or different monomers. Hence, the copolymers used in the invention include, for example, ABA and ABC block copolymers.

The flanking polymers in each thermoplastic elastomer molecule are preferably substantially identical in terms of their composition and molecular weight. However, the flanking polymers may, alternatively, be different from each other in terms of their composition and/or molecular weight.

Preferably, the flanking polymer and/or the core polymer, more preferably both the core polymer and the flanking polymer, comprise backbones which are obtainable by free radical polymerisation of vinylic monomers. Suitable vinylic monomers include those based on acrylate/methacrylate, acrylamide and/or styrenic systems. However, other block copolymeric systems such as those derived by, for example, addition polymerisation mechanisms such as polycondensation can also be utilised, provided that the flanking and core polymers are derived from hard and soft segments, respectively.

The block copolymers of the present invention can be produced by standard polymerisation techniques such as anionic or living free radical polymerisation methodologies. Suitable methods for preparing the polymers will be known to those skilled in the art.

Free radically polymerisable monomers suitable for use in polymerisation methods to produce polymers suitable for use in the present invention are preferably ethylenically unsaturated monomers. The living free radical polymerisation route is preferred due to its versatility

and commercial viability. By "polymerisable" is preferably meant monomers that can be polymerised in accordance with a living radical polymerisation.

By "ethylenically unsaturated" is meant monomers that contain at least one polymerisable carbon-carbon double bond (which can be mono-, di-, tri- or tetra-substituted). Either a single monomer or a combination of two or more monomers can be utilised. In either case, the monomers are selected to meet the physical and chemical requirements of the final block copolymer.

Suitable ethylenically unsaturated monomers useful herein include protected or non-protected acrylic acid and methacrylic acid and salts, esters, anhydrides and amides thereof.

The acrylic acid and methacrylic acid salts can be derived from any of the common non-toxic metal, ammonium, or substituted ammonium counter ions.

The acrylic acid and methacrylic acid esters can be derived from C₃₋₄₀ straight chain, C₃₋₄₀ branched chain, or C₃₋₄₀ carbocyclic alcohols, from polyhydric alcohols having from about 2 to about 8 carbon atoms and from about 2 to about 8 hydroxyl groups (non-limiting examples of which include ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, glycerin, and 1,2,6-hexanetriol); from amino alcohols (non-limiting examples of which include aminoethanol, dimethylaminoethanol and diethylaminoethanol and their quaternised derivatives);

or from alcohol ethers (non-limiting examples of which include methoxyethanol and ethoxyethanol).

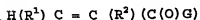
The acrylic acid and methacrylic acid amides can be unsubstituted, N-alkyl or N-alkylamino mono-substituted, or N,N-dialkyl, or N,N-dialkylamino disubstituted, wherein the alkyl or alkylamino groups can be derived from C₁₋₄₀ (preferably C₁₋₁₀) straight chain, C₃₋₄₀ branched chain, or C₃₋₄₀ carbocyclic moieties. In addition, the alkylamino groups can be quaternised.

Also useful as monomers are protected and unprotected acrylic or/and methacrylic acids, salts, esters and amides thereof, wherein the substituents are on the two and/or three carbon position of the acrylic and/or methacrylic acids, and are independently selected from C₁₋₄₀ alkyl, hydroxyl, halide (-Cl, -Br, -F, -I), -CN, and -CO₂H, for example methacrylic acid, ethacrylic acid, alpha-chloroacrylic acid and 3-cyano acrylic acid. The salts, esters, and amides of these substituted acrylic and methacrylic acids can be defined as described above for the acrylic/methacrylic acid salts, esters and amides.

Other useful monomers include vinyl and allyl esters of C₁₋₄₀ straight chain, C₃₋₄₀ branched chain, or C₃₋₄₀ carbocyclic carboxylic acids, vinyl and allyl halides (eg, vinyl chloride, allyl chloride), (eg, vinyl pyridine, allyl pyridine); vinylidene chloride; and hydrocarbons having at least one unsaturated carbon-carbon double bond (eg, styrene, alpha-methylstyrene, t-

butylstyrene, butadiene, isoprene, cyclohexadiene, ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutylene, p-methylstyrene); and mixtures thereof.

Preferred ethylenically unsaturated monomers have the following general formula:



in which R^1 and R^2 are independently selected from hydrogen, C_1 - C_{10} straight or branched chain alkyl (the term alkyl, when used herein, refers to straight chain and branched groups), methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-methoxyethyl and 2-ethoxyethyl groups;

G is selected from hydroxyl, $-O(M)_{1/v}$, $-OR^3$, $-NH_2$, $-NHR^3$ and $-N(R^3)(R^4)$;

where M is a counter-ion of valency v selected from metal ions such as alkali metal ions and alkaline earth metal ions, ammonium ions and substituted ammonium ions such as mono-, di-, tri- and tetraalkylammonium ions, and each R^3 and R^4 is independently selected from hydrogen, C_1 - C_8 straight or branched chain alkyl, N,N-dimethylaminoethyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, and 2-ethoxyethyl.

More preferred specific monomers useful herein include those selected from protected and unprotected acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, α -butyl acrylate, iso-butyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate,

octyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, decyl methacrylate, methyl ethacrylate, ethyl ethacrylate, n-butyl ethacrylate, iso-butyl ethacrylate, t-butyl ethacrylate, 2-ethylhexyl ethacrylate, decyl ethacrylate, 2,3-dihydroxypropyl acrylate, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, glyceryl monoacrylate, glyceryl monoethacrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, acrylamide, methacrylamide, ethacrylamide, N-methyl acrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N,N-dimethyl methacrylamide, N-ethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, N-butyl acrylamide, N-t-butyl acrylamide, N,N-di-n-butyl acrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-octyl acrylamide, N-octadecyl acrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-phenyl acrylamide, N-methyl methacrylamide, N-ethyl methacrylamide, N-dodecyl methacrylamide, N,N-dimethylaminoethyl acrylamide, quaternised N,N-dimethylaminoethyl acrylamide, N,N-dimethylaminoethyl methacrylamide, quaternised N,N-dimethylaminoethyl methacrylamide, N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, quaternised N,N-dimethyl-aminoethyl acrylate, quaternised N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl ethacrylate, glyceryl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, 2-methoxyethyl methacrylate, 2-methoxyethyl ethacrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-ethoxyethyl ethacrylate, maleic acid, maleic anhydride and its half

esters, fumaric acid, itaconic acid, itaconic anhydride and its half esters, crotonic acid, angelic acid, diallyldimethyl ammonium chloride, vinyl pyrrolidone vinyl imidazole, methyl vinyl ether, methyl vinyl ketone, maleimide, vinyl pyridine, vinyl pyridine-N-oxide, vinyl furan, styrene sulphonic acid and its salts, allyl alcohol, allyl citrate, allyl tartrate, vinyl acetate, vinyl alcohol, vinyl caprolactam, vinyl acetamide, vinyl formamide and mixtures thereof.

Even more preferred monomers are those selected from methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl ethacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl ethacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-butyl ethacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-ethylhexyl ethacrylate, N-octyl acrylamide, 2-methoxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, N-t-butylacrylamide, N-sec-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, N,N-dihydroxyethylacrylamide 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, benzyl acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl acrylate, butyl acrylate, 4-cyanobutyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, heptyl acrylate, iso-butyl acrylate, 3-methoxybutyl acrylate, 3-methoxypropyl acrylate, methyl acrylate, N-butyl acrylamide, N,N-dibutyl acrylamide, ethyl acrylate, methoxyethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, diethyleneglycolethyl acrylate and mixtures thereof.

Particularly preferred for the flanking polymers are polymers of an acrylamide eg, N,N-dialkylacrylamides, preferably N,N-dimethylacrylamide. Representative examples of particularly preferred monomers for the flanking polymers therefore include, but are not restricted to: acrylamide, methacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-sec-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, N,N-dihydroxyethylacrylamide, acrylic and methacrylic acids and their sodium, potassium, ammonium salts, styrene, styrenesulphonic acid, N,N-dialkylaminoethyl acrylate, N,N-dialkylaminoethyl acrylamide, vinylformamide, tert-butyl acrylate and tert-butyl methacrylate. N,N-dialkylacrylamides and N-alkylacrylamides, wherein the alkyl groups are C₁-C₈ straight or branched chain alkyl (particularly N,N-dimethylacrylamide), are the most preferred class of monomers for the flanking polymer.

It is preferred that the core polymer is a polymer of an acrylate ester. Preferred acrylate esters are esters of acrylic acid and C₁-C₈ straight or branched chain alcohols. Representative examples of monomers for the core polymer include, but are not restricted to: benzyl acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl acrylate, butyl acrylate, 4-cyanobutyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, heptyl acrylate, iso-butyl acrylate, 3-methoxybutyl acrylate, 3-methoxypropyl acrylate, methyl acrylate, neopentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, phenethyl acrylate, propyl acrylate, N-butyl acrylamide, N,N-

dibutyl acrylamide, ethyl acrylate, methoxyethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, diethyleneglycolethyl acrylate. More preferred are polymers of a (C1-C3 alkoxy)C1-C6 alkyl acrylate. Particularly preferred core polymers are polymers or copolymers of (2-methoxyethyl) acrylate.

Preferably, the block copolymer of the invention contains up to 85% by weight of the flanking polymers, based on flanking and core polymers. More preferably, the block copolymer contains from 20% to 85% by weight of the flanking polymers.

In the block copolymers of the invention, each of the core and flanking polymers is preferably derived from a single monomer.

The core polymer is preferably a polymer of (2-methoxyethyl) acrylate. Preferably, the flanking polymers are polymers of N,N-dimethyl acrylamide. More preferably, the copolymer is a poly(N,N-dimethyl acrylamide)-poly((2-methoxyethyl) acrylate)-poly(N,N-dimethyl acrylamide) block copolymer.

The block copolymers of the invention may have further polymer chains grafted onto the core polymer and/or one or more (or all) of the flanking polymers. Suitable polymer chains for grafting onto the block copolymers include, for example, silicones, and polymers derived from monomers such as acrylate and methacrylate esters (eg, esters of acrylic or methacrylic acid with C₁-C₆

straight or branched chain alcohols), styrene (optionally substituted with one or more C₁-C₁₂ straight or branched chain alkyl groups) and mixtures thereof. Other suitable polymer chains include polyalkyleneglycols, such as polyethyleneglycol or polypropyleneglycol. The polymer chains which may be grafted onto the block copolymers may be hydrophobic or hydrophilic and hydrophobic, hydrophilic or mixtures of hydrophobic and hydrophilic chains may be grafted onto the block copolymers. Suitable hydrophobic and hydrophilic macromers for the grafts are described in WO 95/06078.

ABA Block Copolymers

The preferred polymers for use in the present invention are ABA block copolymers. As used herein, "A-B-A block copolymer" refers to a polymer comprising at least three segments having at least two differing compositions and also having any one of a number of different architectures, where the monomers are not incorporated into the polymer architecture in a solely statistical or uncontrolled manner. The transition from each A block to B block may be sharply defined or may be tapered (ie, there may be a gradual compositional change from A to B blocks). Although there may be two, three, four or more monomers in a single block-type polymer architecture, it will still be referred to herein as a block copolymer. In some embodiments, the block copolymers of this invention include one or more blocks of random copolymer (referred to herein as an "R" block) together with one or more blocks of single monomers. Thus, the polymer

architecture may be A-R-A, R-B-R, R-B-A, R-R'-R, A-R-B-A or A-R-B-R-A, where R and R' are random blocks of monomers A and B or of monomers B and C or more monomers. Moreover, the random block can vary in composition or size with respect to the overall block copolymer. In some embodiments, for example, the random block will account for between 5 and 80 % by weight of the mass of the block copolymer. In other embodiments, the random block R will account for more or less of the mass of the block copolymer, depending on the application. Furthermore, the random block may have a compositional gradient of one monomer to the other (e.g., A:B) that varies across the random block in an algorithmic fashion, with such algorithm being either linear having a desired slope, exponential having a desired exponent (such as a number from 0.1-5) or logarithmic. The random block may be subject to the same kinetic effects, such as composition drift, that would be present in any other radical copolymerization and its composition, and size may be affected by such kinetics, such as Markov kinetics. Any of the monomers listed elsewhere in this specification may be used in the block copolymers of this invention.

A "block" within the scope of the block copolymers of this invention typically comprises about 5 or more monomers of a single type (with the random blocks being defined by composition and/or weight percent, as described above). In preferred embodiments, the number of monomers within a single block may be about 10 or more, about 15 or more, about 20 or more or about 50 or

more. Each block may have a desired architecture and thus, each block may be linear, branched (with short or long chain branches), star (with 3 or more arms), etc. Other architectures will be apparent to those of skill in the art upon review of this specification.

In one embodiment, block copolymers are assembled by the sequential addition of different monomers or monomer mixtures to living polymerization reactions. In another embodiment, the addition of a pre-assembled functionalized block (such as a telechelic oligomer or polymer) to a free radical polymerization mixture yields a block copolymer (e.g., the polymerization mixture may be controlled or "living"). Ideally, the growth of each block occurs with high conversion. Conversions are determined by NMR via integration of polymer to monomer signals. Conversions may also be determined by size exclusion chromatography (SEC) via integration of polymer to monomer peak. For UV detection, the polymer response factor must be determined for each polymer/monomer polymerization mixture. Typical conversions can be 50% to 100 % for each block, more specifically in the range of from about 60% to about 90%). Intermediate conversion can lead to block copolymers with a random copolymer block separating the two or more homopolymer blocks, depending on the relative rates of polymerization and monomer addition. At high conversion, the size of this random block is sufficiently small such that it is less likely to affect polymer properties such as phase separation, thermal behaviour and mechanical modulus. This fact can be intentionally exploited to improve

polymerization times for many applications without measurably affecting the performance characteristics of the resulting polymer. This is achieved by intentionally "killing" or terminating the living nature of the polymerization when a desired level of conversion (e.g., >80%) is reached by, e.g., cooling the polymerization to room temperature or by neutralizing the control agent, for example by introducing acids, bases, oxidizing agents, reducing agents, radical sources, scavengers, etc. In the absence of a radical control agent, the polymerization continues uncontrolled (typically at much higher reaction rates) until the remaining monomer is consumed.

The existence of a block copolymer according to this invention is determined by methods known to those of skill in the art. For example, those of skill in the art may consider nuclear magnetic resonance (NMR) studies of the block copolymer. Those of skill in the art would also consider the measured increase of molecular weight upon addition of a second monomer to chain-extend a living polymerization of a first monomer. Block copolymer structure can be suggested by observation microphase separation, including long range order (determined by X-ray diffraction), microscopy and/or birefringence measurements. Other methods of determining the presence of a block copolymer include mechanical property measurements, (e.g., elasticity of soft/hard/soft block copolymers), thermal analysis and chromatography (e.g., absence of homopolymer).

Measurement of optical properties, such as absorbance (color and clarity), provides information about the phase morphology and microstructure of the polymer emulsions. Thus, for example, birefringence measurements may indicate the presence of optical anisotropy resulting from microphase separation in hard/soft block copolymers. Likewise, sharp color delineations in optical micrographs of annealed polymer films can indicate the presence of ordered, microphase-separated block copolymer structure.

Block copolymers of sufficiently high molecular weight phase separate on a microscopic scale, to form periodically arranged microdomains which typically comprise predominantly one or the other polymer. These may take the form of lamellae, cylinders, spheres, and other more complex morphologies, and the domain sizes and periods are typically in the range 10-100 nm. Such microphase separation can be detected obtained in a variety of ways, including electron microscopy, x-ray or neutron scattering or reflectivity, measurement of optical anisotropy, and rheological measurements. The absence of a periodic microstructure is not necessarily evidence against having synthesized a block copolymer, as such absence may be due to low molecular weight, broad molecular weight distribution of the individual blocks, weak intermolecular interactions, or inadequate time and slow kinetics for microphase separation. However, the presence of a periodic microstructure on the 10-100 nm scale is considered extremely compelling evidence for block copolymer formation in accord with this invention. A periodic microstructure is not, however, an essential

feature of the copolymers which may be used in the compositions of this invention.

Block copolymers are well-known to form terraced films, where the film thickness is restricted to integer or half-integer multiples of the microstructure period. This occurs because preferential interactions of one or the other block with the substrate and/or free surface cause a layering of the microdomains parallel to the film surface (see for example G. Coulon, D. Ausserre, and T.P. Russell, *J. Phys. (Paris)* 51, 777 (1990); and T.P. Russell, G. Coulon, V.R. Deline, and D.C. Miller, *Macromolecules* 22, 4600-6 (1989)). When observed in a reflection microscope (on a reflecting substrate such as a silicon wafer), the terracing manifests itself as a series of discrete, well-defined colors with sharp boundaries between them. The colors are a result of interference between light reflected from the top and bottom surfaces of the film, and depend on the local film thickness ("Newton's rings"). If terracing does not occur, the colors blend continuously from one into the other.

The presence of chemically homogeneous sequences within block copolymers leads to a phase transition known as microphase separation. Energetically unfavorable interactions between chemically distinct monomers drive the blocks to separate into spatially distinct domains. Since the blocks are covalently bound together, these domains are comparable in size to the dimensions of the polymers themselves. The presence of these domains

alters the physical properties of the materials, giving the resulting composite many of the chemical and physical characteristics of each block.

Polymerisation Process

Although any conventional method can be used for the synthesis of the block copolymers of the invention, living free radical polymerisation is the preferred polymerisation process. Such polymerisations are described in the literature, for example: Tailored polymers by free radical processes, E Rizzardo et al, Macromol. Symp. 1999, 143 (World Polymer Congress, 37th International Symposium on Macromolecules, 1998), 291-307, ISSN: 102-1360; also Atom transfer radical polymerisation and controlled radical polymerisation, Z Zhang, et al, Gaofenzi Tongabo, 1999, (3) 138-144; K Matyjaszewski, Classification and comparison of various controlled/ "living" radical polymerisations, Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting, New Orleans, Aug 22-26 (1999), Poly-042.

In principle, any "living" free radical polymerisation techniques such as nitroxide radical controlled, atom transfer radical polymerisation (ATRP), reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) and catalytic chain transfer (CCT) could be used. The preferred polymerisation routes for the block copolymers of this invention are nitroxide mediated processes. Thus, a bis-nitroxide initiator may be employed to produce well-defined ABA block copolymers. The process

comprises two steps. In the first step, a core polymer of a defined length is synthesised with the bis-nitroxide initiator at the "centre" of the core polymer. This involves the living polymerisation of the monomer or monomers with a bis-nitroxide initiator. After this first stage is complete, the core polymer is optionally purified or used without purification. The second step involves the introduction of the flanking polymer monomer or monomers using the same technique of living polymerisation. The polymerisation process can be closely monitored by gel permeation chromatography (GPC), NMR and viscosity measurements. The polymerisation process is preferably stopped when high conversions are achieved.

Living free radical polymerisation techniques suitable for use in the preparation of polymers for use in the invention include, for example, those described in Hawker et al., "Development of a Universal Alkoxyamine for 'Living' Free Radical Polymerizations," *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(16), pp. 3904-3920 for a nitroxide mediated processes and in U.S. Patent Application No. 09/520,583, filed March 8, 2000 and corresponding international application PCT/US00/06176, which process is particularly preferred, and both of these applications are incorporated herein by reference.

Suitable polymerisation reactions include, for example, the following ratios of starting materials, temperature, pressure, atmosphere and reaction time. Temperatures for polymerization are typically in the range of from about

80°C to about 130°C, more preferably in the range of from about 95°C to about 130°C and even more preferably in the range of from about 120°C to about 130°C. The atmosphere may be controlled, with an inert atmosphere being preferred, such as nitrogen or argon. The molecular weight of the polymer can be controlled via controlled free radical polymerization techniques or by controlling the ratio of monomer to initiator. Generally, the ratio of monomer to initiator is in the range of from about 200 to about 800. In a nitroxide radical controlled polymerization the ratio of control agent to initiator can be in the range of from about 1 mol % to about 10 mol % and this is preferred. The polymerization may be carried out in bulk or in a suitable solvent such as diglyme. Polymerization reaction time may be in the range of from about 0.5 hours to about 72 hours, preferably from about 1 hour to about 24 hours and more preferably from about 2 hours to about 12 hours.

The polymers used in the present invention are preferably produced by the living free radical process.

Compositions of the invention

Compositions of the present invention are preferably formulated into hair care compositions, especially hairspray compositions, but can also be formulated into a wide variety of product types, including mousses, gels, lotions, tonics, sprays, shampoos, conditioners, rinses, hand and body lotions, facial moisturisers, sunscreens, anti-acne preparations, topical analgesics, mascaras, and

the like. Compositions of the invention comprise a cosmetically acceptable diluent or carrier. Preferably, the compositions are for use in styling human hair and, more preferably, they are packaged and labelled as such.

Compositions of the invention preferably contain the polymer in an amount of from 0.01% to 30% (more preferably from 0.1 to 10%, even more preferably from 0.1 to 5%) by weight. Compositions of the invention may, optionally, comprise a fragrance or perfume and/or one or more of the optional additional components described hereinafter.

The carriers and additional components required to formulate such products vary with product type and can be routinely chosen by one skilled in the art. The following is a description of some of these carriers and additional components.

Carriers

Hair care compositions of the present invention can comprise a carrier, or a mixture of such carriers, which are suitable for application to the hair. The carriers are present at from about 0.5% to about 99.5%, preferably from about 5.0% to about 99.5%, more preferably from about 10.0% to about 98.0%, of the composition. As used herein, the phrase "suitable for application to hair" means that the carrier does not damage or negatively affect the aesthetics of hair or cause irritation to the underlying skin.

Carriers suitable for use with hair care compositions of the present invention include, for example, those used in the formulation of hair sprays, mousses, tonics, gels, shampoos, conditioners, and rinses. The choice of appropriate carrier will also depend on the particular thermoplastic elastomer to be used, and whether the product formulated is meant to be left on the surface to which it is applied (e.g., hair spray, mousse, tonic, or gel) or rinsed off after use (e.g., shampoo, conditioner, rinse).

The carriers used herein can include a wide range of components conventionally used in hair care compositions. The carriers can contain a solvent to dissolve or disperse the particular thermoplastic elastomer being used, with water, the C₁-C₆ alcohols, lower alkyl acetate and mixtures thereof being preferred. The carriers can also contain a wide variety of additional materials such as acetone, hydrocarbons (such as isobutane, hexane, decene), halogenated hydrocarbons (such as Freons) and volatile silicones such as cyclomethicone.

When the hair care composition is a hair spray, tonic, gel, or mousse the preferred solvents include water, ethanol, volatile silicone derivatives, and mixtures thereof. The solvents used in such mixtures may be miscible or immiscible with each other. Mousses and aerosol hair sprays can also utilise any of the conventional propellants to deliver the material as a foam (in the case of a mousse) or as a fine, uniform

spray (in the case of an aerosol hair spray). Examples of suitable propellants include materials such as trichlorofluoromethane, dichlorodifluoromethane, difluoroethane, dimethylether, propane, n-butane or isobutane. A tonic or hair spray product having a low viscosity may also utilise an emulsifying agent. Examples of suitable emulsifying agents include nonionic, cationic, anionic surfactants, or mixtures thereof. If such an emulsifying agent is used, it is preferably present at a level of from about 0.01% to about 7.5% by weight based on total weight of the composition. The level of propellant can be adjusted as desired but is generally from about 3% to about 30% by weight based on total weight for mousse compositions and from about 15% to about 50% by weight based on total weight for aerosol hair spray compositions.

Suitable spray containers are well known in the art and include conventional, non-aerosol pump sprays i.e., "atomisers", aerosol containers or cans having propellant, as described above, and also pump aerosol containers utilising compressed air as the propellant.

Where the hair care compositions are conditioners and rinses, the carrier can include a wide variety of conditioning materials. Where the hair care compositions are shampoos, the carrier can include, for example, surfactants, suspending agents, and thickeners. Hair styling creams or gels also typically contain a structurant or thickener, typically in an amount of from 0.01% to 10% by weight.

The carrier can be in a wide variety of forms. For example, emulsion carriers, including oil-in-water, water-in-oil, water-in-oil-in-water, and oil-in-water-in-silicone emulsions, are useful herein. These emulsions can cover a broad range of viscosities, e.g., from about 100 cps to about 200,000 cps. These emulsions can also be delivered in the form of sprays using either mechanical pump containers or pressurised aerosol containers using conventional propellants. These carriers can also be delivered in the form of a mousse. Other suitable topical carriers include anhydrous liquid solvents such as oils, alcohols, and silicones (e.g., mineral oil, ethanol, isopropanol, dimethicone, cyclomethicone, and the like); aqueous-based single phase liquid solvents (e.g., hydro-alcoholic solvent systems); and thickened versions of these anhydrous and aqueous-based single phase solvents (e.g., where the viscosity of the solvent has been increased to form a solid or semi-solid by the addition of appropriate gums, resins, waxes, polymers, salts, and the like).

Additional Components

A wide variety of additional components can be employed in cosmetic and personal care compositions according to the present invention. Examples include the following:

- hair styling polymers for hair styling compositions such as hair sprays, gels, and mousses. Hair styling

polymers are well known articles of commerce and many such polymers are available commercially which contain moieties which render the polymers cationic, anionic, amphoteric or nonionic in nature. The polymers may be synthetic or naturally derived.

The amount of the polymer may range from 0.5 to 10%; preferably 0.75 to 6% by weight based on total weight of the composition.

Examples of anionic hair styling polymers are:

copolymers of vinyl acetate and crotonic acid;

terpolymers of vinyl acetate, crotonic acid and a vinyl ester of an alpha-branched saturated aliphatic monocarboxylic acid such as vinyl neodecanoate;

copolymers of methyl vinyl ether and maleic anhydride (molar ratio about 1:1) wherein such copolymers are 50% esterified with a saturated alcohol containing from 1 to 4 carbon atoms such as ethanol or butanol;

acrylic copolymers containing acrylic acid or methacrylic acid as the anionic radical-containing moiety with other monomers such as: esters of acrylic or methacrylic acid with one or more saturated alcohols having from 1 to 22 carbon atoms (such as methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, n-butyl methacrylate, n-hexyl acrylate, n-octyl acrylate, lauryl methacrylate and

behenyl acrylate); glycols having from 1 to 6 carbon atoms (such as hydroxypropyl methacrylate and hydroxyethyl acrylate); styrene; vinyl caprolactam; vinyl acetate; acrylamide; alkyl acrylamides and methacrylamides having 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group (such as methacrylamide, t-butyl acrylamide and n-octyl acrylamide); and other compatible unsaturated monomers.

The polymer may also contain grafted silicone, such as polydimethylsiloxane.

Specific examples of suitable anionic hair styling polymers are:

RESYN® 28-2930 available from National Starch (vinyl acetate/crotonic acid/vinyl neodecanoate copolymer);

ULTRAHOLD® 8 available from BASF (CTFA designation Acrylates/acrylamide copolymer);

the GANTREZ®ES series available from ISP corporation (esterified copolymers of methyl vinyl ether and maleic anhydride).

Other suitable anionic hair styling polymers include carboxylated polyurethanes. Carboxylated polyurethane resins are linear, hydroxyl-terminated copolymers having pendant carboxyl groups. They may be ethoxylated and/or propoxylated at least at one terminal end. The carboxyl group can be a carboxylic acid group or an ester group,

wherein the alkyl moiety of the ester group contains one to three carbon atoms. The carboxylated polyurethane resin can also be a copolymer of polyvinylpyrrolidone and a polyurethane, having a CTFA designation PVP/polycarbamyl polyglycol ester. Suitable carboxylated polyurethane resins are disclosed in EP-A-0619111 and US Patent No. 5,000,955. Other suitable hydrophilic polyurethanes are disclosed in US Patent Nos. 3,822,238; 4,156,066; 4,156,067; 4,255,550; and 4,743,673.

Amphoteric hair styling polymers which can contain cationic groups derived from monomers such as t-butyl aminoethyl methacrylate as well as carboxyl groups derived from monomers such as acrylic acid or methacrylic acid can also be used in the present invention. One specific example of an amphoteric hair styling polymer is Amphomer® (Octylacrylamide/ acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer) sold by the National Starch and Chemical Corporation.

Examples of nonionic hair styling polymers are homopolymers of N-vinylpyrrolidone and copolymers of N-vinylpyrrolidone with compatible nonionic monomers such as vinyl acetate. Nonionic polymers containing N-vinylpyrrolidone in various weight average molecular weights are available commercially from ISP Corporation - specific examples of such materials are homopolymers of N-vinylpyrrolidone having an average molecular weight of about 630,000 sold under the name PVP K-90 and are homopolymers of N-vinylpyrrolidone having an average

molecular weight of about 1,000,000 sold under the name of PVP K-120.

Other suitable nonionic hair styling polymers are cross-linked silicone resins or gums. Specific examples include rigid silicone polymers such as those described in EP-A-0240350 and cross-linked silicone gums such as those described in WO 96/31188.

Examples of cationic hair styling polymers are copolymers of amino-functional acrylate monomers such as lower alkyl aminoalkyl acrylate, or methacrylate monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate, with compatible monomers such as N-vinylpyrrolidone, vinyl caprolactam, alkyl methacrylates (such as methyl methacrylate and ethyl methacrylate) and alkyl acrylates (such as ethyl acrylate and n-butyl acrylate).

Specific examples of suitable cationic polymers are:

copolymers of N-vinylpyrrolidone and dimethylaminoethyl methacrylate, available from ISP Corporation as Copolymer 845, Copolymer 937 and Copolymer 958;

copolymers of N-vinylpyrrolidone and dimethylaminopropylacrylamide or methacrylamide, available from ISP Corporation as Styleze® CC10;

copolymers of N-vinylpyrrolidine and dimethylaminoethyl methacrylate;

copolymers of vinylcaprolactam, N-vinylpyrrolidone and dimethylaminoethylmethacrylate;

Polyquaternium-4 (a copolymer of diallyldimonium chloride and hydroxyethylcellulose);

Polyquaternium-11 (formed by the reaction of diethyl sulphate and a copolymer of vinyl pyrrolidone and dimethyl aminoethylmethacrylate), available from ISP as Gafquat® 734, 755 and 755N, and from BASF as Luviquat® PQ11;

Polyquaternium-16 (formed from methylvinylimidazolium chloride and vinylpyrrolidone), available from BASF as Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 and HM-552;

Polyquaternium-46 (prepared by the reaction of vinylcaprolactam and vinylpyrrolidone with methylvinylimidazolium methosulphate), available from BASF as Luviquat®Hold.

Examples of suitable naturally-derived polymers include shellac, alginates, gelatins, pectins, cellulose derivatives and chitosan or salts and derivatives thereof. Commercially available examples include Kytamer® (ex Amerchol) and Amaze® (ex National Starch).

Also suitable for use as optional components in the compositions of the invention are the ionic copolymers described in WO 93/03703, the polysiloxane-grafted polymers disclosed in WO 93/23446, the silicone-

containing polycarboxylic acid copolymers described in WO 95/00106 or WO 95/32703, the thermoplastic elastomeric copolymers described in WO 95/01383, WO 95/06078, WO 95/06079 and WO 95/01384, the silicone grafted adhesive polymers disclosed in WO 95/04518 or WO 95/05800, the silicone macro-grafted copolymers taught in WO 96/21417, the silicone macromers of WO 96/32918, the adhesive polymers of WO 98/48770 or WO 98/48771 or WO 98/48772 or WO 98/48776, the graft polymers of WO 98/51261 and the grafted copolymers described in WO 98/51755.

With certain of the above-described polymers it may be necessary to neutralise some acidic groups to promote solubility/dispersibility. Examples of suitable neutralising agents include 2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol (AMPD); 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol (AEPD); 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP); 2-amino-1-butanol (AB); monoethanolamine (MEA); diethanolamine (DEA); triethanolamine (TEA); monoisopropanolamine (MIPA); diisopropanol-amine (DIPA); triisopropanolamine (TIPA); and dimethyl stearamine (DMS). A long chain amine neutralising agent such as stearamidopropyl dimethylamine or lauramidopropyl dimethylamine may be employed, as is described in US 4,874,604. Also suitable are inorganic neutralisers, examples of which include sodium hydroxide, potassium hydroxide and borax. Mixtures of any of the above neutralising agents may be used. Amounts of the neutralising agents will range from about 0.001 to about 10% by weight of the total composition.

- sunscreens agents such as 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, 2-ethylhexyl N,N-dimethyl-p-aminobenzoate, p-aminobenzoic acid, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, octocrylene, oxybenzone, homomenthyl salicylate, octyl salicylate, 4,4'-methoxy-t-butyl dibenzoylmethane, 4-isopropyl dibenzoylmethane, 3-benzylidene camphor, 3-(4-methylbenzylidene) camphor, titanium dioxide, zinc oxide, silica, iron oxide, and mixtures thereof.

- anti-dandruff actives such as zinc pyrithione, piroctone olamine, selenium disulphide, sulphur, coal tar, and the like.

- hair conditioning agents such as hydrocarbons, silicone fluids, and cationic materials. The hydrocarbons can be either straight or branched chain and can contain from about 10 to about 16, preferably from about 12 to about 16 carbon atoms. Examples of suitable hydrocarbons are decane, dodecane, tetradecane, tridecane, and mixtures thereof. Examples of suitable silicone conditioning agents useful herein can include either cyclic or linear polydimethylsiloxanes, phenyl and alkyl phenyl silicones, and silicone copolyols. Cationic conditioning agents useful herein can include quaternary ammonium salts or the salts of fatty amines.

- surfactants for hair shampoo and conditioner compositions. For a shampoo, the level is preferably from about 10% to about 30%, preferably from 12% to about 25%, by weight based on total weight of the composition. For

conditioners, the preferred level of surfactant is from about 0.2% to about 3%, by weight based on total weight of the composition. Surfactants useful in compositions of the present invention include anionic, nonionic, cationic, zwitterionic and amphoteric surfactants.

- carboxylic acid polymer thickeners for hair shampoo and conditioner compositions. These crosslinked polymers contain one or more monomers derived from acrylic acid, substituted acrylic acids, and salts and esters of these acrylic acids and the substituted acrylic acids, wherein the crosslinking agent contains two or more carbon-carbon double bonds and derived from a polyhydric alcohol. Examples of carboxylic acid polymer thickeners useful herein are those selected from the group consisting of carbomers, acrylates/C10-C30 alkyl acrylate crosspolymers, and mixtures thereof. Compositions of the present invention can comprise from about 0.025% to about 1%, more preferably from about 0.05% to about 0.75% and most preferably from about 0.10% to about 0.50% of the carboxylic acid polymer thickeners, by weight based on total weight of the composition.

- emulsifiers for emulsifying the various carrier components of the compositions of the invention. Suitable emulsifier types include polyethylene glycol 20 sorbitan monolaurate (Polysorbate 20), polyethylene glycol 5 soya sterol, Steareth-20, Ceteareth-20, PPG-2 methyl glucose ether distearate, Ceteth-10, Polysorbate 80, cetyl phosphate, potassium cetyl phosphate, diethanolamine cetyl phosphate, Polysorbate 60, glyceryl

stearate, PEG-100 stearate, and mixtures thereof. The emulsifiers can be used individually or as a mixture of two or more and can comprise from about 0.1% to about 10%, more preferably from about 1% to about 7%, and most preferably from about 1% to about 5%, by weight based on total weight of the composition.

- vitamins and derivatives thereof (e.g., ascorbic acid, vitamin E, tocopheryl acetate, retinoic acid, retinol, retinoids, and the like).

- cationic polymers (e.g., cationic guar gum derivatives such as guar hydroxypropyltrimonium chloride and hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium chloride, available as the Jaguar® series from Rhone-Poulenc).

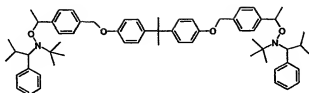
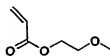
- preservatives, antioxidants, chelators and sequestrants; and aesthetic components such as fragrances, colourings, hair nutrients and essential oils.

The invention also involves a method of styling hair by applying thereto a styling composition as is hereinabove described.

The following non-limiting Examples further illustrate the preferred embodiments of the invention. All percentages referred to are by weight based on total weight unless otherwise indicated.

EXAMPLES**Synthesis and Characterisation**

The synthesis and characterization of the polymers was carried out according to the following general procedures.

Synthesis**1. bis-initiator****2. free nitroxide****3. monomer for midblock (B block)**

2-methoxyethyl acrylate (MEA)

4. monomer for endblock (A block)

N,N-dimethylacrylamide (DMA)

5. Preparation of midblock (B block)

Bis-initiator (0.5557g, 0.6147mmol), MEA (40.00g, 307.36mmol) and free nitroxide (2.70mg, 0.0123mmol) were mixed in a 200mL flask under argon, and heated at 125 °C with vigorous stirring for 5 hrs, then cooled to room temperature. The conversion was 77% as measured by ¹H-NMR. The reaction mixture was dissolved in acetone (60 mL), and precipitated into hexane (600 mL). The polymer was collected and dried under vacuum at 45 °C, affording a clear viscous liquid (30.08g).

6. Preparation of triblock copolymer (ABA)

Midblock polymer (30.08g), diglyme (30g), DMA (38.20g) and free nitroxide (2.70mL, 2.0mg/mL solution in diglyme) were mixed in a 250mL flask under argon. The mixture was stirred and heated at 125 °C for 4 hrs, then cooled to room temperature. The mixture was dissolved in acetone (100 mL), and precipitated into hexane (600 mL). The precipitation process was repeated once. The triblock copolymer was collected and dried under vacuum (50 g).

From these polymerisation methods, it will be evident to those of skill in the art that linking atoms may exist between the A and B blocks. These linking atoms are typically artefacts of the particular polymerisation mechanism employed. The presence of the linking atoms does not necessarily affect the properties of the block copolymers of the invention and polymers containing linking atoms are not intended to be excluded from the definition of the block copolymers no matter which formula is used, such as A-B-A, A-R-A, etc.

Characterization

Method For Determining Bond Strengths

For an indication of the level of hold offered by a styling polymer and to assess whether or not it adheres to hair, the bond strength between the polymer and a single fibre is measured using an automated bond strength kit. The technique is based on the principle of using an automated bond strength kit to measure the force in grams to break a bond between a polymer and two perpendicularly crossed hair fibres. This was designed by Diastron Limited (Andover, UK) and is widely used in the hair styling industry.

Apparatus

Diastron model 600 fitted with Lacquer testing carousel controlled by Series MTTWin control software (Supplied by Diastron Ltd Andover UK).

Procedure

a) Preparation of Hair Fibres

Spanish hair (Supplied by Hugo Royer Sandhurst UK) having a maximum and minimum diameter of between 60 and 80 microns is first cleaned by submersion in ether for 1 minute. It is then washed with a base shampoo (16% SLES

2EO) and air dried in a straight conformation at 25deg C / 50%RH for 12 hours.

b) Preparation of Styling Polymer Solution

Make up a 5% concentrated solution of the test styling polymer in a 55% water / 45% ethanol mixture.

c) Diastron Control Software Parameters

The values for the test parameters within the MTTwin control panel (Lacquer Testing Routine) are set as follows:

Percentage Extension %	= 100
Rate mm/min	= 10
Max Force gmf	= 200
Gauge Force gmf	= 2
Enable Break detection	= 20
Carousel Set Up	= 25 samples, Start at

1

(Analysis Break detection = 5)

d) Protocol

1. Mount the cross hair fibres on the aluminium blocks provided using an alpha cyanoacrylate adhesive (e.g. CyanolitTM).
2. Locate the mounted aluminium blocks in the slots within the lacquer testing carousel.
3. Using the Diastron crimping apparatus and mounting block, attach brass ferrule at each end of 25 hair

samples at a spacing of 30 mm as determined by the mounting block.

4. Lay the crimped samples across the mounted hair fibres so that they lie perpendicularly to each other

5. Cut the crimped hair fibre using a sharp blade, above the cross-over point with the horizontal fibre, and at the end nearest to the centre of the carousel.

6. Using a 1 microlitre syringe (Supplied by SGE International Pty Ltd) deposit 1 microlitre of the 5% solids solution of the test styling polymer into the fibre crossover

7. Allow to dry for 3 hours under required temperature and humidity conditions ie, the conditions under which the bond strength measurement is to be carried out

8. Execute the automatic testing method using the parameters set previously

e) Data handling

25 separate load displacement plots are recorded for the carousel of samples. The peak load supported by the bond is recorded for each separate test and the mean load and standard deviation calculated for the carousel.

Size exclusion chromatography (SEC) characterization is performed in N,N-dimethylformamide (DMF), and molecular weights are calculated using a calibration obtained with polystyrene standards. The chain extension of triblock copolymers from midblock polymers can be clearly observed from SEC data. Figure 1 shows data from

a representative copolymer after polymerization of the midblock, and after addition of the endblocks to the midblock. Initially, the midblock polymer above has a molecular weight of 107,200 g/mol. After chain extension with DMA, the molecular weight of the resulting triblock copolymer increases to 161,700 g/mol (relative to polystyrene standards).

Triblock copolymers are also characterized by $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 . Signals from different blocks can be clearly seen, and are consistent with proposed chemical structure of triblock copolymers. The composition of triblock copolymers (molar ratio of MEA/DMA) may be calculated by comparison of relative integration of signals from different blocks.

Figure 2 shows the in-phase (G') and out-of-phase (G'') components of the complex rheological modulus G^* as a function of frequency (ω) for a representative triblock copolymer of DMA and MEA. A sample of a DMA-MEA-DMA copolymer with number-average block molecular weights of 12,000-52,000-12,000 g/mol and a DMA content of 38 mol% was molded at 120 °C into two disks 12 mm in diameter and 0.8 mm thick. These disks were placed in the round shear sandwich test fixture of a Rheometric Scientific DMTA-IV dynamic mechanical thermal analyzer and annealed at 120 °C for 5 minutes prior to measurement. Measurements were performed at 120 °C with a strain amplitude of 1%. At high frequencies, the response is dominated by the in-phase or elastic contribution, as expected. A crossover from in-phase to out-of-phase behavior is observed around

200 Hz. Viscoelastic models for polymer behavior generally associate crossovers with the characteristic time for molecular relaxation mechanisms; crossovers at such low frequencies are usually associated with motion of entire molecules. Below this crossover, both $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ scale approximately as $\omega^{-0.75}$, in contrast to the $G'(\omega) \sim \omega^{-2}$, $G''(\omega) \sim \omega^{-1}$ scaling expected for homopolymers. A second crossover is observed around 0.8 Hz which might be associated with the motion of molecular aggregates; this second crossover is generally not seen in homopolymers. The overall shape of this spectrum resembles that previously observed for other block copolymers with similar compositions (Zhao, J.; Majumdar, B.; Schulz, M. F.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. *Macromolecules* 1996, 29, 1204-1215; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. *Macromolecules* 1996, 29, 2857-2867).

Method for determining elastic modulus

Modulus (E) was determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C. Samples of polymer were molded at 120 °C into sheets 1.24 mm thick. This sheet was trimmed into a bar measuring 9.5 x 10 mm and mounted in the single cantilever test fixture of a Rheometric Scientific DMTA-IV dynamic mechanical thermal analyzer.

Method for Determining Polymer Solubility

The compatibility of the polymers with water was assessed using a simple visualisation approach.

1g of the block copolymer was added to 100 ml of distilled water in a sealed glass container. The container was then vigorously shaken for 15 minutes at 25°C and the clarity of the contents observed and recorded (Observation 1). The samples were then warmed to 55°C by placing the containers in a water-bath for 1 hour followed by rolling for 4 hours. The contents were then allowed to stand for 24 hours at 25°C and the contents were again observed and recorded (Observation 2).

The polymer was deemed to be soluble if after the initial agitation and on standing (Observations 1 and 2) the mixture had not formed a clearly identifiable second phase and the contents were either clear or slightly hazy in appearance.

Method For Determining Viscosity

Viscosity (η) was estimated for 5 wt% polymer in 50 vol% aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionized water of 1 cp.

Method For Determining Molecular Weights

Number average molecular weights (M_n) for midblock polymers are calculated from the monomer-to-initiator ratios, and the conversion of monomer as measured by NMR (generally about 80%), assuming the polymerization process is living. M_n for endblock polymers are calculated from DMA mole fractions and M_n values of midblock polymers. DMA mole fractions are determined by NMR.

Examples 1 to 12

The following are examples of polymers suitable for use in the present invention.

Example	Sequence	M_n (kg/mol)	DMA fraction (mol)	E (MPa)	η (mPas)
1	DMA-MEA-DMA	7-52-7	0.21	6	7
2	DMA-MEA-DMA	12-52-12	0.32	1	9
3	DMA-MEA-DMA	22-52-22	0.45	7	11

[DMA = poly(N,N-dimethylacrylamide) block; MEA = poly((2-methoxyethyl)acrylate) block]

Number average molecular weights (M_n) for midblock polymers are calculated from the monomer-to-initiator ratios, and the conversion of monomer as measured by NMR (generally about 80%), assuming the polymerization process is living. M_n for endblock polymers are calculated from DMA mole fractions and M_n values of midblock polymers. DMA mole fractions are determined by NMR. The discrepancy between the molecular weight and DMA fractions for 2 reflects the higher polydispersity of this material (1.3) compared to the others (1.2), indicative of some loss of molecular weight control during polymerization.

Modulus (E) was determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C. Viscosity (η) was estimated for 5 wt% polymer in 50 vol% aqueous ethanol

solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionized water of 1 cp.

Example	Sequence	M_n (kg/mol)	DMA fraction (mol)	E (MPa)	η (mPas)
4	DMA-MEA-DMA	46-52-46	0.70	338	11
5	DMA-MEA-DMA	97-52-97	0.83	192	18
6	DMA-MEA-DMA	122-52-122	0.86	281	19
7	DMA-MEA-DMA	5-52-5	0.21	<2	7
8	DMA-MEA-DMA	6-52-6	0.23	<2	6
9	DMA-MEA-DMA	9-52-9	0.32	32	13
10	DMA-MEA-DMA	14-52-14	0.41	44	7
11	DMA-MEA-DMA	15-52-15	0.43	46	8
12	DMA-MEA-DMA	18-52-18	0.47	50	8

In Examples 1 to 6, all unpolymerized MEA was removed prior to addition of DMA, yielding a sharp transition from MEA to DMA as one moves along the chain. In Examples 7 to 12, the unpolymerized MEA was not removed prior to addition of DMA. This will initially result in copolymerization of MEA and DMA (until all of the MEA is incorporated) and hence a broad transition from MEA to DMA along the backbone of the chain. Such a transition might influence both solubility and mechanical properties and polymers having a broad transition may be advantageous since they may be less expensive to produce.

Number average molecular weights were calculated as described above.

The following are examples of further DMA-MEA-DMA block copolymers.

Example No.	Polymer Properties ABA blocks	Mw A	Mw B	Total Mw	A fraction (%)	Bond Strength @25°C 5% sol. 55VOC (g)			Flexibility	Viscosity (mPas)
						30%	50%	80%*	Elastic Modulus E (Mpa)	
13	DMA-MEA	15	103	133	21		3.3			7
14	DMA-MEA	15	103	133	32	34.1	14.3		0	9
15	DMA-MEA	25	103	153	45	40	27.8		0	11
16	DMA-MEA	13	52	78	21		4.7			7
17	DMA-MEA	14	52	80	23					6
18	DMA-MEA	18	52	88	32					13
19	DMA-MEA	24	52	100	41					7
20	DMA-MEA	27	52	106	43					8
21	DMA-MEA	28	52	108	47		35			8
22	DMA-MEA	3.5	30.5	37.5	23					5
23	DMA-MEA	6.5	30.5	43.5	36					6
24	DMA-MEA	6.5	30.5	43.5	36					8
25	DMA-MEA	10	30.5	50.5	46	53.4	36.8	0		8
26	DMA-MEA	13	30.5	56.5	53					9
27	DMA-MEA	17.5	30.5	65.5	60	36.8	40.4	0		9
28	DMA-MEA	26	30.5	82.5	69					12
29	DMA-MEA	27	30.5	84.5	70					7
30	DMA-MEA	33	30.5	96.5	74					7
31	DMA-MEA	17	50	84	47	65.2*	48	24.8		270
32	DMA-MEA	16	30	62	59	58.2*	60	27.1		345
33	DEA-MEA	28	44	100	57					187
34	DEA-MEA	11	44	66	34		12.5*			36
35	DEA-MEA	21	44	86	49		23.5*			173
36	DEA-MEA	53	44	150	71		33.4			522
										10.5

* 3% solution rather than 5% solution

The solubility of several of the copolymers of the invention was determined using the procedure set out above. The following table sets out the results of this determination:

Example	%DMA	Observation 1	Observation 2
4	70	Opaque	Hazy
26	53	Clear	Clear
28	69	Hazy	Clear

Therefore, all of the polymers were water soluble.

Examples 37 to 45

The following are examples of compositions according to the invention.

The materials used in the examples include the following:

<u>Material</u>	<u>Supplier</u>	<u>Function</u>
Silicone emulsion X2 1787™	Dow Corning	conditioning
VOLPO CS 50™	Croda Chemicals	surfactant
Sepicide LD™	Seppic	preservative
Cremophor RH410™	BASF	stabiliser
Silicone DC 200/DC 24 S™	Dow Corning	conditioning
Silwet L7602/L-720™	Union Carbide	surfactant
CAP 40™	Calor Gas	propellant
Carbopol 980™	BF Goodrich	structurant
Jaguar HP-105™	Rhodia	conditioning
Silicone Fluid 245™	Dow Corning	conditioning

Ethanol is SD Alcohol 40-B (92% active)

Example 37

A styling mousse is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Silicone Emulsion X2 1787	1.2
Polymer of any of Examples 1 to 36	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
Ethanol	7.5
CAP 40	8.0
Perfume	0.2
Water	to 100%

Example 38

A hairspray is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.0
Silicone DC200	0.09
Silwet L7602	0.09
CAP 40	35.0
Ethanol	60.0
Perfume	0.10

Water	to 100%
-------	---------

Example 39

A pump spray is formulated as follows:

Material	% w/w
Ethanol	60.0
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC248	0.15
Fragrance	0.3
Water	to 100%

Example 40

A styling gel is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.8
Carbopol 980	0.4
Water	to 100%
Sepicide LD	0.4
Sodium hydroxide (8% 2M)	0.1
Ethanol	10.0
Cremaphor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
Perfume	0.15

Example 41

A 55% voc propelled aerosol composition is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.75
Silicone Fluid 245	0.20
Fragrance	0.32
Ethanol	19.53
Dimethyl ether	35.00
Sodium benzoate	0.26
Cyclohexylamine	0.21
Water	to 100%

Example 42

A 55% voc pump hairspray composition is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.75
Cyclopentasiloxane (99% active)	0.15
Benzophenone 4	0.0001
Fragrance	0.25
Ethanol	58.00
Water	to 100%

Example 43

A styling mousse is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Silicone Emulsion X2 1787	1.2
Polymer of any of Examples 1 to 36	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
CAP 40	8.0
Perfume	0.2
Water	to 100%

Example 44

A pump spray is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC248	0.15
Fragrance	0.3
Water	to 100%

Example 45

A styling gel is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.8
Carbopol 980	0.4
Water	to 100%
Sepicide LD	0.4
Sodium hydroxide (8% 2M)	0.1
Cremaphor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
Perfume	0.15

CLAIMS

1. Cosmetic or personal care composition comprising a thermoplastic elastomer which is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C bonds and two or more flanking polymers, each flanking polymer being covalently bound to an end of the core polymer, wherein the copolymer is soluble at a level of at least 1% by weight in water at 25°C, and a cosmetically acceptable diluent or carrier.
2. Composition as claimed in Claim 1, wherein the core polymer has a Tg of from -100°C to 50°C.
3. Composition as claimed in Claim 1 or Claim 2, wherein the flanking polymers have a Tg of from 30°C to 150°C.
4. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer is linear or star-shaped.
5. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer is a linear ABA block copolymer.
6. Composition as claimed in Claim 5, wherein the block copolymer has the structure (AB)₂-Core, where A and B are polymeric blocks and Core is a non-polymeric linking core.

7. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the core polymer is a polymer of a (C1-C3 alkoxy)C1-C6 alkyl acrylate.

8. Composition as claimed Claim 7, wherein the core polymer is a polymer of (2-methoxyethyl) acrylate.

9. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the flanking polymers are polymers of N,N-dimethyl acrylamide.

10. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the copolymer is a poly(N,N-dimethyl acrylamide)-poly((2-methoxyethyl) acrylate)-poly(N,N-dimethyl acrylamide) block copolymer.

11. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which comprises from 0.1 to 10% by weight of the block copolymer.

12. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the core polymer has a weight average molecular weight of from 20 kDa to 500 kDa.

13. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the flanking polymers have a weight average molecular weight of from 200 Da to 50 kDa.

14. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the molar ratio of the core polymer to the flanking polymers is from 1:10 to 10:1.

15. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer has a bond strength of at least 30 g at 25°C and 30% relative humidity.

16. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the polymer has a viscosity of less than 15 cp as determined for 5 wt% polymer in 50 vol % aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionised water of 1 mPas.

17. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer has an elastic modulus of less than 0.45 Gpa.

18. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which further comprises a fragrance or perfume.

19. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which is a hairspray, mousse or gel for styling hair.

20. Composition as claimed in Claim 19, further comprising an additional hair styling polymer.

21. Composition as claimed in Claim 19 or Claim 20, further comprising from 0.01% to 7.5% by weight of a surfactant.

22. Composition as claimed in any one of Claims 19 to 21, further comprising up to 30% by weight of a propellant.

23. Composition as claimed in any one of Claims 19 to 22 which is a hair styling cream or gel including from 0.01% to 10% by weight of a structurant or thickener.

24. A cosmetic method of treating hair which comprises applying to the hair a composition according to any one of Claims 1 to 23.

25. Method as claimed in Claim 24, wherein the hair is human hair.

26. Use of a composition according to any one of Claims 1 to 23 for the cosmetic treatment of hair.

1/1

Fig.1.

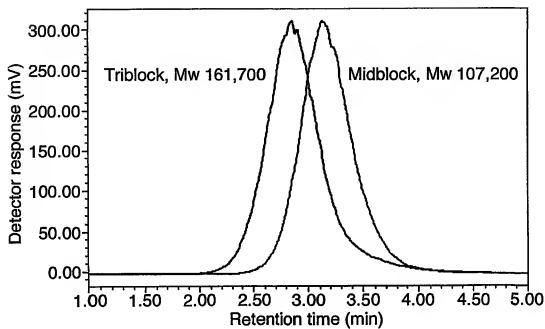
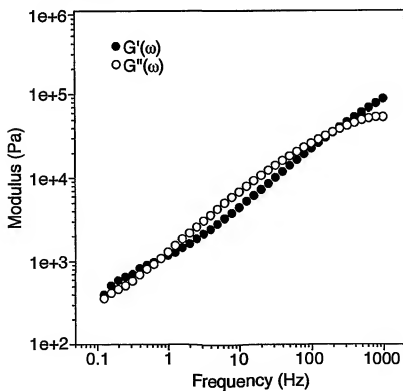


Fig.2.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.
 PCT/EP 01/11304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPC-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 July 2000 (2000-07-13) the whole document	1, 3, 6, 13, 15-26
E	WO 01 96429 A (NOVEON IP HOLDINGS CORP.) 20 December 2001 (2001-12-20) the whole document	1
P, X	WO 00 71591 A (RHODIA, INC.) 30 November 2000 (2000-11-30) claims 1, 25-33; examples 13-16	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)
- "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2002

Date of mailing of the international search report

27/02/2002

 Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5618 Palenstein 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tk. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 01/11304

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0040628	A	13-07-2000	AU	2384100 A	24-07-2000
			EP	1141056 A1	10-10-2001
			WO	0040628 A1	13-07-2000
WO 0196429	A	20-12-2001	WO	0196429 A1	20-12-2001
WO 0071591	A	30-11-2000	AU	5160900 A	12-12-2000
			WO	0071591 A1	30-11-2000



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification⁵ : A61K 7/06	A1	(11) International Publication Number: WO 94/02112 (43) International Publication Date: 3 February 1994 (03.02.94)
(21) International Application Number: PCT/US93/05523 (22) International Filing Date: 10 June 1993 (10.06.93) (30) Priority data: 915,488 16 July 1992 (16.07.92) US (71) Applicant: NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION [US/US]; 501 Silverside Road, Wilmington, DE 19809 (US). (72) Inventors: MUDGE, Paul, R. ; 23 Mulford Lane, Belle Mead, NJ 08502 (US). LEIGHTON, John, C. ; 2 Patriots Way, Flanders, NJ 07836 (US). WANIGATUNGA, Sirisoma ; 694 Foothill Road, Bridgewater, NJ 08807 (US). MORAWSKY, Natalie ; 26C Cedar Lane, Highland Park, NJ 08904 (US).		(74) Agent: GENNARO, Jane, E.; National Starch and Chemical Company, P.O. Box 6500, Bridgewater, NJ 08807 (US). (81) Designated States: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: EMULSION POLYMERS FOR USE IN HAIR FIXATIVES (57) Abstract This invention is an aqueous based emulsified hair fixative composition that comprises by weight (A) 2-15 % of a carboxylated polymer comprising polymerized residues of (a) one or more acidic monomers, each containing one or more available carboxyl groups, present in an amount of 5-35 % by weight of the polymer; (b) one or more water insoluble comonomers present in an amount of 65-95 % by weight of the polymer; (c) optionally, up to 20 % by weight of one or more water soluble monomers; and (B) an effective amount of a cosmetically acceptable organic or inorganic base to neutralize a sufficient proportion of the available carboxyl groups to obtain shampoo removability of the hair fixative composition without destabilizing the emulsion or dissolving the polymer.		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	MR	Mauritania
AU	Australia	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	United Kingdom	NE	Niger
BE	Belgium	GN	Guinea	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	GR	Greece	NO	Norway
BG	Bulgaria	HU	Hungary	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IE	Ireland	PL	Poland
BR	Brazil	IT	Italy	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Romania
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Sweden
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CJ	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovak Republic
CM	Cameroon	LJ	Luxembourg	SN	Senegal
CN	China	LV	Latvia	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Germany	ML	Mali	US	United States of America
DK	Denmark	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
ES	Spain			VN	Viet Nam
FI	Finland				

EMULSION POLYMERS FOR USE IN HAIR FIXATIVES**Field of the Invention**

5 This invention pertains to hair fixative emulsion polymers that include carboxylic acid monomers that are partially or fully neutralized with standard cosmetically acceptable bases.

Background of the Invention

10 Most aerosol hair spray systems in current use comprise a hair fixative polymer that is dissolved in ethanol or isopropanol, and an aerosol propellant that is usually a volatile hydrocarbon. These systems are becoming less acceptable because of consumer perception that alcohol in hair
15 care products can dry or damage the hair, and because of environmental regulations controlling the emission of volatile organic compounds into the atmosphere. These factors have prompted the search for hair fixative delivery systems based on water and for hair fixative polymers dispersible in water.

20 United States patents 4,798,721 issued on 17 January 1989, and 4,985,239 issued on 15 January 1991, both assigned to Kao Corporation, Tokyo, Japan, disclose hair cosmetic compositions comprising a particulate latex polymer of water insoluble polymers that is selected from the group consisting

of polystyrenes, copolymers of styrene with at least one vinyl monomer other than styrene, polyamides, polyurethanes, epoxy resins, and polymethyl methacrylates. It is stated that these polymers can be dispersed in water with a nonionic surfactant that is present in an amount up to 20% by weight of the monomers. Surfactants, however, act as plasticizers and humectants and tend to reduce high humidity curl retention capabilities of the hair fixatives.

Therefore, there is still a need for water based systems of hair fixative polymers that are alternatives to alcohol based systems and that exhibit all the characteristics of good hair fixatives, namely, holding power, humidity resistance, stiffness, clarity, aesthetics, and easy removability.

Summary of the Invention

This invention is an aqueous based emulsified hair fixative composition that comprises by weight (A) 2%-15% of a carboxylated polymer comprising polymerized residues of (a) one or more acidic monomers, each containing one or more available carboxyl groups, present in an amount of 5%-35% by weight of the polymer; (b) one or more water insoluble comonomers present in an amount of 65%-95% by weight of the polymer; (c) optionally, up to 20% by weight of one or more water soluble monomers; and (B) an effective amount of a cosmetically acceptable organic or inorganic base to neutralize a sufficient proportion of the available carboxyl

groups to obtain shampoo removability of the hair fixative composition without destabilizing the emulsion or dissolving the polymer. Optionally, the emulsion may contain a small amount of suitable surfactant, up to 4% by weight of the polymer solids of the hair fixative formulation.

Detailed Description of the Invention

United States patents 3,810,977 and 3,927,199 disclose carboxylated resins, prepared by bulk, suspension or solution polymerization techniques that are suitable for use in hair cosmetics. These polymers are in the form of solid beads or pearls and typically have been formulated into alcohol based hair fixatives. It is now discovered that these and similar polymers can be dispersed in an aqueous emulsion and be effective in hair fixative compositions without the need for alcohol as a solvent.

The use of these polymers in a stabilized emulsion permits the achievement of high solids at low viscosity. A high solids content supplies an effective amount of polymer to the hair in a minimum amount of water to obtain good holding power. Low viscosity permits effective atomization of the emulsion at the spray nozzle. Thus, a hair fixative product suitable for use in either aerosol or nonaerosol formulations is achieved by controlling the solids content, viscosity, and particle size of the emulsion.

The polymers of this invention comprise monomers that contain one or more available carboxyl groups and that are present in an amount of 5%-35% by weight of the polymer, one or more water insoluble comonomers that are present in an amount of 65%-95% by weight of the polymer, and optionally one or more water soluble comonomers that are present in an amount up to 20% by weight of the polymer.

Monomers that contain one or more available carboxyl groups and that are suitable for use in the polymers of this invention are the C_3 - C_{12} mono- or dicarboxylic acids, such as, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, and the C_1 - C_8 alkyl half esters of maleic and fumaric acids, such as methyl hydrogen maleate and butyl hydrogen fumarate, any other acidic monomers that are capable of being copolymerized with the particular desired interpolymer system, and combinations of those. The preferred carboxyl containing monomers are acrylic acid, crotonic acid, and monoisopropyl maleate.

The water insoluble comonomers suitable for use with the carboxyl containing monomers are C_3 - C_{12} acrylates and methacrylates; C_1 - C_8 alkyl substituted acrylamides and methacrylamides; vinyl esters of C_3 - C_{12} carboxylic acids, styrene, and combinations of them. The preferred water insoluble comonomers are vinyl acetate, vinyl pivalate, vinyl neodecanoate, methyl methacrylate and t-octyl acrylamide.

The nonionic water soluble comonomers suitable for use in the polymers are water soluble hydroxyalkyl esters of acrylic and methacrylic acids, (C₁-C₄) alkyl (C₂-C₄) aminoalkyl esters of acrylic and methacrylic acids, acrylamide, dimethyl acrylamide, and N-vinyl pyrrolidone. The preferred water soluble comonomers are hydroxypropyl methacrylate and hydroxyethyl methacrylate.

The emulsions may be prepared directly via emulsion polymerization or by post-emulsification of solvent-borne polymer solutions. Suitable surfactants, such as Triton X 305 and Triton X 301, products of Rohm and Haas, Philadelphia, PA, and Abex 18S and Abex 26S, products of Alcolac, Baltimore, MD, and Sipon WD, a product of Rhone-Poulenc, Cranbury, NJ, are commercially available and can be used in these systems. When utilized, the surfactant may be present in amounts up to 4% by weight of the polymer solids.

The hair fixative formulations of this invention are prepared by diluting the polymer emulsions with water to 2%-15% solids content by weight, preferably 5%-10% by weight, and neutralizing a percentage of the free acidity of the carboxyl groups with a cosmetically acceptable organic or inorganic base, or a combination of those bases, to stabilize the emulsion and to make the polymer easily removable from the hair with shampoo. The amount of base used for neutralization is dependent on the hydrophobicity of the hair fixative

polymer. The higher the carboxylic acid content of the polymer, the less the degree of neutralization required to impart water solubility. Conversely, the lower the carboxylic acid content, the greater the degree of neutralization required for water solubility. Nevertheless, if the polymer is neutralized to too great an extent, it may dissolve and destabilize the emulsion. Therefore, the degree of water solubility desired must be balanced against stabilization of the emulsion. This balance is achieved for the hair fixative polymers of this invention by neutralizing the available carboxyl groups present on the polymer to the equivalent on a molar basis of about 25%-100%. Suitable bases for neutralization of the polymer and stabilization of the polymer emulsion are the standard cosmetically acceptable bases known and used in the art. The preferred bases are sodium hydroxide, potassium hydroxide, 2-amino-2-methyl-1-propanol, histidine, tris(hydroxymethyl)aminomethane, and triethanolamine. The choice of the base and the degree of neutralization also affect the flexibility of the resultant hair fixative when sprayed on the hair, giving a soft or a hard hold. The choice of which base to utilize and the degree of neutralization required to achieve flexibility is within the expertise of one skilled in the art.

Although the hair fixative formulations of this invention are designed to be aqueous systems without the need for any

organic solvent, an organic solvent may be admixed with the formulation if a quicker drying formulation is desired. The amount and choice of organic solvent used will depend on the desired end product formulation and is within the expertise of one skilled in the art. A propellant may also be used when it is desired to deliver the hair fixative formulation in an aerosol delivery system. In some instances, the propellant may also function as a solvent. Suitable solvents are alcohols and ketones, such as, ethanol, isopropanol, acetone, and methyl ethyl ketone, and combinations of those. Suitable propellants are ethers, compressed gases, halogenated hydrocarbons and hydrocarbons.

The following examples illustrate representative emulsification procedures for suitable carboxylated hair fixative polymers, and formulations for hair fixatives prepared from those polymers. Each of the emulsions was prepared into an aerosol and a nonaerosol formulation to determine its stability in those formulations. All of the nonaerosols were tested for curl retention, and the aerosols from the emulsions of Examples 1, 2, 3, and 6 were independently and variously tested for subjective qualities.

Emulsification Procedures

EXAMPLE 1: This example describes the post-emulsification of a hair fixative polymer containing residues of crotonic acid, vinyl acetate, and vinyl neodecanoate that is

commercially available as Resyn® 28-2930 from National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey. (The preparation of this polymer is discussed in U.S. patent 3,810,977.)

5 1. Equipment: A 5-liter, 4-neck round bottom flask equipped with steam injector, stainless steel stirrer, condenser, Dean Stark tube, and thermometer, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges:

10	<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
	Resyn® 28-2930	600
	Ethyl acetate	300
	<u>Post Add-1 (PA-1)</u>	
	Water (Deionized)	975
15	Potassium hydroxide solution (25% w/v)	78.4
	Resyn® 28-2930	12
	<u>Post Add-2 (PA-2)</u>	
	Dow Corning Antifoam 1510-US (10.0% solids)	15
20	<u>Post Add-3 (PA-3)</u>	
	Dow Corning Antifoam 1510-US (10.0% solids)	7.5

3. Procedure: IC was placed in the reaction vessel and heated to reflux (78°C). PA-1 was added all at once. When
 25 reflux was established, PA-2 was added all at once. When the reaction temperature reached 95.5°C, PA-3 was added all at once. Subsurface steam injection was started and the ethyl

acetate was azeotropically removed. The contents were held at 100°C for 15 minutes, cooled to 40°C and filtered through 2 layers of cheese cloth.

4. Emulsion properties: 31.0% solids, 29.5mPa.s (cps)
5 Brookfield viscosity, 149-157nm particle size, pH 6.5, 0.001% grit.

EXAMPLE 2: This example describes the post-emulsification of a hair fixative polymer containing residues of methyl methacrylate, t-octyl acrylamide, hydroxypropyl methacrylate,
10 t-butyl aminoethyl methacrylate, and acrylic acid that is commercially available as Amphomer® LV-71 from National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey. (The preparation of this polymer is discussed in U.S. patent 3,927,199).

15 1. Equipment: A 3-liter, 4-neck round bottom flask equipped with steam injector, stainless steel stirrer, condenser, Dean Stark tube, and thermometer, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges:

20	<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
	Amphomer® LV-71	200
	Isopropyl acetate	88.3
	Ethanol	85.7
	<u>Post Add-1 (PA-1)</u>	
25	Water (Deionized)	400

Potassium hydroxide solution (25% w/v) 14.8

Post Add-2 (PA-2)

Hydrolabs (NJ) Burst RSD10, defoamer 6.0
(11.5% solids)

5 3. Procedure: IC was placed in the reaction vessel and heated to reflux (78°C). PA-1 was added all at once. When the reaction temperature reached 90-92°C, PA-2 was added all at once. Subsurface steam injection was started and the isopropyl acetate and ethanol were azeotropically removed.
10 When the temperature reached 100°C, the contents were cooled to 40°C and passed through a 400 mesh stainless steel screen.

 4. Emulsion properties: 20.8% solids, 20.0mPa.s (CPS) Brookfield viscosity, 158-166nm particle size, pH 6.1, 0.001% grit.

15 EXAMPLE 3: This example describes the preparation of a hair fixative polymer emulsion from methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, and hydroxyethyl methacrylate by solution polymerization and subsequent post-emulsification. (Preparation of this polymer via emulsion polymerization is
20 described in Example 4.)

A. Solution Polymer

 1. Equipment: A 2-liter, 4-neck round bottom flask equipped with steam injector, stainless steel stirrer, condenser, Dean Stark tube, addition funnels, and a
25 thermometer, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges:

	<u>Monomer Mix</u>	<u>Grams</u>
	Butyl acrylate	50
	Methyl methacrylate	94
5	Hydroxyethyl methacrylate	20
	Methacrylic acid	36
	Ethanol	53.3
	<u>Initial Charge (IC)</u>	
	Benzoyl peroxide (78%)	2
10	Monomer mix	38
	Isopropyl acetate	42
	<u>Slow Add-1 (SA-1)</u>	
	Monomer mix	215
	<u>Slow Add-2 (SA-2)</u>	
15	Ethanol	39
	Benzoyl peroxide solution (78 w/v%)	1
	<u>Slow Add-3 (SA-3)</u>	
	Isopropyl acetate	41.4
	Benzoyl peroxide solution (78 w/v%)	1.5
20	<u>Diluent</u>	
	Ethanol	18
	Isopropyl acetate	2
	<u>Post Add (PA)</u>	
	Water (deionized)	326
25	Sodium hydroxide solution (25% w/v)	5

3. Procedure: The monomer mix was prepared first and charged to an addition funnel. IC was added to the reaction vessel, the contents heated to reflux (78°C) and held at reflux for 15 minutes. SA-1 was added over 4 hours. After 5 SA-1 had been added for 2 hours, SA-2 was started and added over 2 hours. When SA-1 and SA-2 were complete, the reaction contents were held at reflux for 30 minutes. SA-3 was started and added over 3 hours. At the completion of SA-3, the contents were held for 5 hours and then cooled to 60°C. The 10 diluent was added and the contents heated to reflux. PA was added all at once. Solvent was distilled off until the reaction temperature reached 90°C. Subsurface steam injection was started and the ethanol and isopropyl acetate azeotropically removed to give the polymer in bead form. The 15 polymer slurry was held at 100°C for 15 minutes, cooled to 40°C, filtered and washed. The beads were dried at 60°C.

B. Post-Emulsion

1. Equipment: A 3-liter, 4-neck round bottom flask equipped with steam injector, stainless steel stirrer, 20 condenser, Dean Stark tube and thermometer, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges:

	<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
	Polymer (prepared in A.3 above)	100
25	Isopropyl acetate	44

	Ethanol	43
	<u>Post Add-1 (PA-1)</u>	
	Water (deionized)	200
	Potassium hydroxide solution (25% w/v)	12.5
5	<u>Post Add-2 (PA-2)</u>	
	Hydrolabs Burst RSD-10, defoamer (11.5% solids)	1.6
	<u>Post Add-3 (PA-3)</u>	
	Hydrolabs Burst RSD-10, defoamer	1.6
10	3. Procedure: IC was placed in the reaction vessel and heated to reflux (78°C). PA-1 was added all at once. When the reaction temperature reached 90°C, subsurface steam injection was started. At 93°C, PA-2 was added all at once. The subsurface steam injection was continued until the	
15	reaction temperature reached 100°C. PA-3 was added all at once and the contents held at 100°C for 15 minutes. The contents were cooled to 60°C, and filtered through a 400 mesh stainless steel screen.	
20	4. Emulsion properties: 22.8% solids, 143-151nm particle size, pH 6.8, 0.008% grit.	
25	<u>EXAMPLE 4:</u> This example describes the preparation of a hair fixative polymer from methyl methacrylate, butyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate and methacrylic acid by emulsion polymerization using a procedure given in U.S. patent 4,196,190 issued to <u>Gehman et al.</u> and assigned to Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA. The preparation of this	

polymer emulsion by solution polymerization and post-emulsification is described in Example 3.

1. Equipment: A 2-liter, 4-neck round bottom flask equipped with addition pump, condenser, stirrer, thermometer, addition funnels, nitrogen sparge, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges		Grams
<u>Emulsion Premix</u>		
	Deionized water	106.0
10	Rhone-Poulenc Sipon WD	3.8
	(at 29% solids)	
	Butyl acrylate	93.8
	Methyl methacrylate	176.0
	Hydroxyethyl methacrylate	37.5
15	Bromotrichloromethane	7.0
	Methacrylic acid	67.5
<u>Initial Charge-1 (IC-1)</u>		
	Deionized water	439.0
	Rhone-Poulenc Sipon WD	2.8
20	<u>Initial Charge-2 (IC-2)</u>	
	Emulsion premix	32.5
	<u>Initial Charge-3 (IC-3)</u>	
	Ammonium persulfate	0.75
	Deionized water	12.5
25	<u>Slow Add</u>	
	Emulsion premix	459.1

Post Add-1 (PA-1)

t-Butyl hydroperoxide (70% solids)	0.17
Deionized water	12.5

Post Add-2 (PA-2)

5	iso-Ascorbic acid	0.22
	Deionized water	12.5

3. Procedure: The emulsion premix was prepared first. The Sipon WD was added to the water, and the remaining ingredients were sequentially added and emulsified after each addition.

IC-1 was charged to the reaction vessel and placed under nitrogen sparge. The system was stirred and heated to 83°C. IC-2 was added and the system stirred for 5 minutes. IC-3 was added, the system reached 85.5°C, and was held at this temperature for 15 minutes. The system was cooled to 85°C and held at that temperature during the remainder of the reaction. SA was added over 30 minutes and the system held for 1.5 hours. PA-1 and PA-2 were added, and the system held at 85°C for 45 minutes. The reaction contents were cooled to 25°C and filtered.

4. Emulsion properties: 39.2% solids, 272-280nm particle size, 0.003% grit, and 11mPa.s Brookfield viscosity.

EXAMPLE 5: This example describes the preparation of a hair fixative polymer from methyl methacrylate, t-octyl

acrylamide, hydroxypropyl methacrylate, and acrylic acid by emulsion polymerization.

1. Equipment: A 1-liter 4-neck round bottom flask equipped with stainless steel stirrer, condenser, thermometer, addition funnels, nitrogen sparge, and a water bath.

2. Material Charges:

	<u>Initial Charge-1 (IC-1)</u>	<u>Grams</u>
	Water	219
	Rhone-Poulenc Sipon WD (29%)	1.4
10	<u>Initial Charge-2 (IC-2)</u>	
	t-octyl acrylamide	5.0
	Methyl methacrylate	3.9
	<u>Initial Charge-3 (IC-3)</u>	
	Ammonium persulfate	0.38
15	Water	6.3
	<u>Slow Add-1 (SA-1)</u>	
	t-octyl acrylamide	70
	Methyl methacrylate	54.3
	Hydroxypropyl methacrylate	9.4
20	Acrylic acid	37.5
	Bromotrichloromethane	1.9
	<u>Slow Add-2 (SA-2)</u>	
	Water	48.0
	Rhone-Poulenc Sipon WD (29%)	1.9
25	Alcolac Abex 18 S (35%)	20.5

Post Add-1 (PA-1)

t-Butyl hydroperoxide 0.12

Water 6.3

Post Add-2 (PA-2)

5 Iso-ascorbic Acid 0.11

Water 6.25

3. Procedure: IC-1 was charged to the reaction vessel, heated to 83°C, and sparged with nitrogen. IC-2 was added, the reaction temperature rose to 85°C, and the contents were held at this temperature for 15 minutes. SA-1 and SA-2 simultaneously were added over 100 minutes, and the contents held at 85°C for 1 hour. PA-1 and PA-2 were added, and the contents held at 85°C for 15 minutes, cooled and filtered through two layers of cheese cloth.

15 4. Emulsion properties: 39.0% solids, 0.299 intrinsic viscosity, 18mPa.s Brookfield viscosity, 236-244nm particle size, pH 1.83, and 0.004% grit.

EXAMPLE 6: This example describes the preparation of a solution polymer from vinyl neodecanoate, vinyl acetate, and monoisopropyl maleate, and subsequent post emulsification.

A. Solution Polymer

1. Equipment: A 2-liter, 4-neck round bottom flask equipped with steam injector, addition funnels, stainless steel stirrer, condenser, thermometer, and Dean Stark tube, and water baths for heating and cooling.

2. Material Charges:

	<u>Monomer Mix</u>	<u>Grams</u>
	Vinyl neodecanoate	80
	Vinyl acetate	60
5	Monoisopropyl maleate	60
	<u>Initial Charge (IC)</u>	
	Monomer mix	20
	Ethyl acetate	80
	t-Butyl peroxoate solution (50% w/v)	1.70
10	<u>Slow Add-1 (SA-1)</u>	
	Monomer mix	180
	<u>Slow Add-2 (SA-2)</u>	
	Ethyl acetate	80
	t-Butyl peroxoate solution (50% w/v)	5.2
15	<u>Slow Add-3 (SA-3)</u>	
	Ethyl acetate	30
	t-Butyl peroxoate solution (50% w/v)	1.70
	<u>Diluent</u>	
	Ethyl acetate	10
20	<u>Post Add (PA)</u>	
	Water	200
	Polyvinyl alcohol	0.32

3. Procedure: The monomer mix was prepared and charged to an addition funnel. IC was added to the reaction vessel and the contents heated at reflux (78°C) for 15 minutes. SA-1

was started and added over 4 hours, and SA-2 was started and added over 4.5 hours. When SA-1 and SA-2 were complete, the contents were held at reflux for 2 hours. SA-3 was started and added over 1 hour. At the completion of SA-3, the contents were held for 2 hours and then cooled to 60°C. The diluent was added and the contents heated to reflux. PA was added all at once. The solvent was distilled off until the reaction temperature reached 90°C. Subsurface steam injection was started and the ethyl acetate azeotropically removed to give the polymer in bead form. The polymer slurry was held at 100°C for 15 minutes, cooled to 40°C, filtered and washed. The beads were dried at 60°C.

B. Post-Emulsion

1. Equipment: A 1-liter round bottom flask equipped with stainless steel stirrer.

2. Procedure: The polymer beads (5 grams) were dissolved in 94.1 grams of water and 0.9 gram of 2-amino-2-methyl-1-propanol with stirring until emulsified.

EXAMPLE 7: This example describes the preparation of a hair fixative polymer from styrene by emulsion polymerization using a procedure given in U.S. patent 4,798,721 issued to Yahagi et al. and assigned to Kao Corporation of Japan.

1. Equipment: A 2-liter round bottom flask equipped with a stainless steel stirrer, condenser, thermometer, addition funnels, nitrogen sparge, and water bath.

2. Material Charges:

<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
Distilled water	500
Polyoxyethylene (30) nonylphenyl ether	25
ammonium persulfate	1.2
<u>Slow Add (SA)</u>	
styrene	125

3. Procedure: IC was charged to the reaction flask and the flask was sparged with nitrogen. The contents were heated to 62°C and held at that temperature for the remainder of the reaction. SA was added over 2 hours, and the reaction was held for an additional 6 hours.

4. Emulsion properties: 22% solids, 106-114nm particle size, pH 2.12, 0.002% grit.

EXAMPLE 8: This example describes the preparation of a hair fixative polymer from styrene and sodium styrene sulfonate by emulsion polymerization using a procedure given in U.S. patent 4,798,721 issued to Yahagi et al. and assigned to Kao Corporation of Japan.

1. Equipment: A 2-liter round bottom flask equipped with a stainless steel stirrer, condenser, thermometer, addition funnel, nitrogen sparge, and water bath.

2. Material Charges:

<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
Distilled water	500
Polyoxyethylene (30) nonylphenyl ether	25

Ammonium persulfate	1.2
---------------------	-----

Slow Add (SA)

Styrene	117.5
---------	-------

Sodium styrene sulfonate	7.5
--------------------------	-----

5 3. Procedure: IC was charged to the reaction flask and the flask was sparged with nitrogen. The contents were heated to 62°C and held at that temperature for the remainder of the reaction. SA was added over 2 hours, and the reaction was held for an additional 6 hours.

10 4. Emulsion properties: 22.3% solids, 32-40nm particle size, 0.000% grit.

15 EXAMPLE 9: This example describes the preparation of a hair fixative polymer containing residues of styrene, trimethylaminoethyl methacrylate chloride, and polyoxyethylene nonylphenyl ether (average 30 addition moles of ethylene oxide) by emulsion polymerization using a procedure given in U.S. patent 4,798,721 issued to Yahagi et al. and assigned to Kao Corporation of Japan.

20 1. Equipment: A 2-liter round bottom flask equipped with a stainless steel stirrer, condenser, thermometer, addition funnels, nitrogen sparge, and water bath.

2. Material Charges:

	<u>Initial Charge (IC)</u>	<u>Grams</u>
	Distilled water	500
25	Polyoxyethylene (30) nonylphenyl ether	25
	Ammonium persulfate	1.2

Slow Add (SA)

Styrene	117.5
Trimethylaminoethyl methacrylate chloride	7.5

5 3. Procedure: IC was charged to the reaction flask and the flask was sparged with nitrogen. The contents were heated to 62°C and held at that temperature for the remainder of the reaction. SA was added over 2 hours, and the reaction was held for an additional 6 hours.

10 4. Emulsion properties: 21.8% solids, 75-83nm particle size, 0.002% grit.

Non-aerosol Formulations

15 The emulsions from Examples 1-9 were diluted with water to 10% polymer solids by weight and a percentage of the free acidity neutralized to prepare nonaerosol hairspray formulations. The percentage neutralization was determined on the basis of the carboxylic acid monomer content of the polymer. Example 6 was neutralized to 100% with 2-amino-2-methyl-1-propanol and remained stable as an emulsion.

20 The percentage neutralization and the neutralizing agent for each of the Examples are shown in Table 1.

TABLE 1

NON-AEROSOL FORMULATIONS

Example	% Free Acidity Neutralized	Neutralizing Agent
1	50	histidine
2	60	histidine
3	60	histidine
4	44	KOH
	33.6	histidine
5	50	KOH
6	100	2-amino-2-methyl-1-propanol
7	none	
8	none	
9	none	

Curl Retention of Nonaerosol Formulations

Each of the nonaerosol formulations prepared from the emulsions of Examples 1 to 9 was tested on nine swatches of strands of Remi Blue String European Brown hair for curl retention at 90% relative humidity, 22°C (72°F), and the results pooled and averaged. The testing procedure was as follows:

The hair was separated into swatches of approximately 2 grams in weight and bound at one end with cotton thread and epoxy glue. Each swatch was then washed in a 10% solution of shampoo, and rinsed in warm tap water. The hair was cut into 6 inch lengths from the secured end and dried at 49°C (120°F). It was wet again and combed, and the excess water squeezed out. The hair swatch was then rolled and secured onto a 1/2

inch diameter Teflon mandrel, and dried at 49°C (120°F). When dried, it was removed from the mandrel and the resulting curl suspended by its bound end. For each swatch, the curl height was measured, and then the curl was sprayed uniformly with four sprays of nonaerosol formulation. The curl was laid on a horizontal surface and allowed to air dry for one hour. The dried curl was then resuspended and set into a chamber at 22°C (72°F), 90% relative humidity, and the curl height measured immediately, and at 15, 30, 60 minute, and 2, and 5 hour intervals.

The percentage curl retention was calculated by the formula $(L-L')/(L-L'') \times 100$, where L is the length of hair fully extended, L'' is the length of hair before spray and exposure, and L' is the length of hair after spray and exposure.

The percentage loss in curl retention was calculated by the formula $(T^0-T^t)/T^0 \times 100$, where T⁰ is the percent curl retention at 15 minutes and T^t is the percent curl retention at 5 hours.

The results are set out in Table 2 and show that the hair fixative polymers and the nonaerosol formulations prepared from the polymers according to the methods of Examples 1, 2, 3, 4, and 5 effectively retained curl, showing only between 4%-8% loss of curl retention after five hours under the test conditions. These Examples contained less than 4% surfactant by weight of polymer solids.

The emulsion from Example 6 would also be expected to exhibit effective curl retention; however, the free acidity of the polymer was neutralized to 100% to test the stability of the emulsion at the extreme of neutralization. While the emulsion remained stable, the lack of effective curl retention at 100% neutralization demonstrates that the degree of neutralization must be balanced to achieve stability, shampoo removability, and also effective hair fixative properties.

The nonaerosol formulations prepared from the emulsions of Examples 7, 8, and 9 did not effectively retain curl, showing a loss of curl retention of 15%-29% after five hours under the test conditions. These emulsions contained approximately 16%-17% surfactant by weight of polymer solids. Inasmuch as surfactants act as humectants, the loss of curl retention in these Examples is thought to be a result of the level of surfactant needed to prepare the emulsions of these Examples, demonstrating that this level can be detrimental to the properties needed for a good hair fixative formulation.

TABLE 2
Percentage Curl Retention at 90% Relative Humidity
22°C (72°F)
FOR NON-AEROSOL HAIRSPRAYS

5	SAMPLE	15	30	60	2	5	%
		MIN	MIN	MIN	HR	HR	
	1	90.0	84.6	83.6	83.6	82.8	8
	2	95.2	92.2	89.4	87.6	87.6	7
	3	95.7	94.9	93.4	92.6	91.1	4
	4	96.4	95.6	93.3	93.3	91.9	4
10	5	94.4	92.2	91.4	89.0	88.2	6
	6	88.3	86.6	80.1	78.6	70.8	19
	7	73.3	64.9	57.5	53.3	51.4	29
	8	89.3	83.7	79.6	78.8	71.3	20
	9	89.6	80.9	79.9	75.8	75.8	15

15 Aerosol Formulations

The emulsions from Examples 1-9 were diluted with water to 5%-10% solids content by weight, and a percentage of the free acidity was neutralized to prepare aerosol hairspray formulations. Dimethyl ether (DME) was added to make a final concentration of 30% DME by weight. The percentage solids content, the percentage neutralization, and the neutralizing base are shown in Table 3.

20

TABLE 3
AEROSOL FORMULATIONS

Example	% Solids Content	% Free Acidity Neutralized	Neutralizing Base
1	10	50	histidine
2	10	.60	histidine
2	7	60	histidine
3	5	60	histidine
4	5	44	KOH
		33.6	histidine
5	7	50	KOH
6	10	100	2-amino-2-methyl-1-propanol
7	Not stable in water and dimethyl ether		
8	0.2		
9	Not stable in water and dimethyl ether		

Subjective Properties of Aerosol Formulations

Examples 1, 2, 3, and 6 of the aerosol formulations were evaluated on 10 inch long, 2 gram swatches of brown hair by a panel of 8 persons. Each panel member evaluated a test swatch treated with one of the example formulations and a control swatch treated with a control formulation for each of the characteristics of stiffness, resistance to combing, flake accumulation, gloss, static, length of time of initial tackiness, drying time, and shampoo removability. The panel member rated both the test swatch and the control swatch by a numerical performance rating, and equivalent ratings were not permitted. In the evaluations, stiffness was superior to

softness; no resistance to combing was superior to resistance;
no flake accumulation on hair and comb was superior to flake
accumulation; gloss was superior to lack of gloss; no static
flyaway after combing was superior to static flyaway; a
5 shorter time of tackiness was superior to a longer time; a
shorter drying time was superior to a longer drying time; and
complete removal after two shampoos was superior to incomplete
removal needing more washings. A total of 8 repeats per
sample were made. The panel results were analyzed
10 statistically and summarized comparing the test swatch as
superior to, equivalent to, or inferior to, the control
swatch. The results of the panel evaluations are set out in
Table 2 and show that the aqueous aerosol formulations perform
for most properties comparably to the ethanol based systems
15 and are effective alternatives to ethanol based systems.

TABLE 4
SUBJECTIVE PROPERTIES OF AEROSOL HAIRSPRAY FORMULATIONS

	Exptl. solids	Control	Stiff-ness	Comb. Ease	Flake	Gloss	Static	Tack Time	Drying Time	Shampoo Removabil.
5	1 10%	2 ^a	+	=	-	=	=	+		=
	1 10%	1 ^b	-	+	=	-	-	+		+
	2 10%	2 ^a	=	=	-	=	-			=
	2 10%	2 ^b	-	+	+	-	-	+		+
	2 7%	2 ^a	+	=	=	=	=	=		=
	2 7%	2 ^b	=	+	+	-	-	=		-
10	3 5%	3 ^a	=	=	+	=	=	-		-
	6 5%	2 ^a	=	=	=	=	=	-		-
	6 5%	2 ^a	=	=	=	=	=	-		-
15	7.5%	2 ^a	=	=	=	=	=	-		-

+ sample superior to control - sample inferior to control = no significant difference

Control 1^b: The polymer beads of Example 1, before post-emulsification, were dissolved at 5% polymer solids by weight in anhydrous alcohol, 90% of the free acidity was neutralized with 2-amino-2-methyl-1-propanol, and 30% by weight of a hydrocarbon blend (80% isobutane/20% propane) was added as propellant.

Control 2^b: The polymer beads of Example 2, before post-emulsification, were dissolved at 5% polymer solids by weight in anhydrous alcohol, 90% of the free acidity was neutralized with 2-amino-2-methyl-1-propanol, and 30% by weight of a hydrocarbon blend (80% isobutane/20% propane) was added as propellant.

Control 2^a: The polymer beads of Example 2, before post-emulsification, were dissolved at 5% polymer solids by weight in water, 90% of the free acidity was neutralized with 2-amino-2-methyl-1-propanol, 0.5% by weight of a commercial defoamer was added, and 3% by weight dimethyl ether was added as propellant.

Control 3: The polymer beads of Example 3, before post-emulsification, were dissolved at 5% polymer solids by weight in water, 90% of the free acidity was neutralized with 2-amino-2-methyl-1-propanol, and 30% by weight dimethyl ether was added as propellant.

Stability

Neutralization of the polymers of this invention is necessary in order to (1) form the emulsion, and (2) impart shampoo removability. The degree of neutralization required is a function of the carboxylic acid content of the polymer and, in general, the polymers of this invention have a carboxylic acid content that will require neutralization from about 25% to 100% of the available carboxyl groups. Two samples of Example 2 at 10% polymer solids by weight were neutralized, one neutralized 60% with histidine, and the second neutralized 25% with NaOH, and the pH of these two samples monitored over a period of weeks at 49°C (120°F) and at room temperature. The results are set out in Table 4 and show that overall the pH of the samples remained relatively constant, indicating that the Example 2 emulsion was stable over time.

TABLE 4
EMULSION STABILITY

Example 2 at 10% polymer solids - pH vs. time at 49°C (120°F)

Time	Starting emulsion pH	60% Neutralized with Histidine	25% Neutralized with NaOH
Initial	6.10	6.55	6.58
2 weeks	6.10	6.32	6.34
4 weeks	6.10	6.30	6.32
6 weeks	6.09	6.30	6.30
8 weeks	6.09	6.30	6.30
9 weeks	6.05	*6.27	**6.26
11 weeks	6.06	6.30	6.26

12 weeks	6.03	6.27	6.26
14 weeks	6.02	6.26	6.26
18 weeks	6.02	6.26	6.26
19 weeks	6.02	6.25	6.26

5 Example 2 at 10% polymer solids - pH vs. time at room temperature

Initial	6.10	6.55	6.58
19 weeks	6.06	6.42	6.48

- 10 * turned from opaque white to golden yellow
 ** turned from opaque white to translucent white

Those skilled in the art will recognize, or be able to ascertain using no more than routine experimentation, many equivalents to the specific embodiments of the invention described specifically above. Such equivalents are intended 15 to be encompassed in the scope of the following claims.

We claim:

1. An aqueous emulsified hair fixative composition comprising by weight:

(A) 2% - 15% of a polymer comprising polymerized residues of

(a) one or more acidic monomers, each containing one or more available carboxyl groups, present in an amount of 5% - 35% by weight of the polymer; and

(b) one or more water insoluble comonomers present in an amount of 65% - 95% by weight of the polymer; and

(B) an effective amount of a cosmetically acceptable organic or inorganic base, or combination of those bases, to neutralize a sufficient proportion of the available carboxyl groups to obtain shampoo removability of the hair fixative composition without destabilizing the emulsion or dissolving the polymer.

2. The hair fixative composition of claim 1 in which the acidic monomers of the polymer are selected from the group consisting of C₃-C₁₂ mono- and di-carboxylic acids and the C₁-C₈ alkyl half esters of maleic and fumaric acids, and combinations of those.

3. The hair fixative composition of claim 1 in which the acidic monomers of the polymer are selected from the group

consisting of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, and the C₁-C₈ alkyl half esters of maleic and fumaric acids, and combinations of those.

5

4. The hair fixative composition of claim 3 in which the acidic monomers of the polymer are acrylic acid, monoisopropyl maleate, and crotonic acid.

10

5. The hair fixative composition of claim 1 in which the water insoluble comonomers of the polymer are selected from the group consisting of C₃-C₁₂ acrylates and methacrylates, C₁-C₈ alkyl substituted acrylamides and methacrylamides, vinyl esters of C₃-C₁₂ carboxylic acids, styrene, and combinations of those.

15

6. The hair fixative composition of claim 5 in which the water insoluble comonomers of the polymer are methyl methacrylate, t-octyl acrylamide, vinyl neodecanoate, and vinyl acetate.

20

7. The hair fixative composition of claim 1 in which the cosmetically acceptable base for neutralization is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide, 2-amino-2-methyl-1-propanol, histidine,

tris(hydroxymethyl)aminomethane, and triethanol amine, and combinations of those.

8. The hair fixative composition of claim 1 in which the effective amount of base is an amount to neutralize from about 25%-100% of the available carboxyl groups on the polymer.

9. The hair fixative composition of claim 1 further comprising a surfactant present in an amount up to 4% by weight of the polymer solids.

10. The hair fixative composition of claim 1 further comprising a water miscible solvent.

11. The hair fixative composition of claim 10 in which the water miscible solvent is selected from the group consisting of ethanol, isopropanol, acetone, and methyl ethyl ketone, and combinations of those.

12. The hair fixative composition of claim 1 further comprising a propellant selected from the group consisting of ethers, compressed gases, halogenated hydrocarbons and hydrocarbons.

13. The hair fixative composition of claim 1 in which the polymer further comprises up to 20% by weight of polymerized residues of water soluble comonomers.

14. The hair fixative composition of claim 13 in which
5 the water soluble comonomers are selected from the group consisting of water soluble hydroxyalkyl esters of acrylic and methacrylic acids, C₁-C₄ alkyl C₂ - C₄ aminoalkyl esters of acrylic and methacrylic acids, acrylamide and methacrylamide, dimethyl acrylamide and methacrylamide, N-vinyl pyrrolidone,
10 vinyl caprolactam, and combinations of those.

15. The hair fixative composition of claim 14 in which the nonionic water soluble comonomers are hydroxypropyl methacrylate and hydroxyethyl methacrylate.

16. The hair fixative composition of claim 13 further
15 comprising a surfactant present in an amount up to 4% by weight of the hair fixative composition.

17. The hair fixative composition of claim 13 further comprising a water miscible solvent.

18. The hair fixative composition of claim 13 in which
20 the water miscible solvent is selected from the group consisting of ethanol, isopropanol, acetone, and methyl ethyl ketone, and combinations of those.

19. The hair fixative composition of claim 13 further comprising a propellant selected from the group consisting of ethers, compressed gases, halogenated hydrocarbons and hydrocarbons.

5 20. A process for the preparation of an aqueous emulsified hair fixative composition prepared by the process comprising the steps of

 (A) preparing an aqueous emulsion polymer having a solids content of 2%-15% by weight and comprising polymerized
10 residues of

 (a) one or more acidic monomers, each containing one or more available carboxyl groups, present in an amount of 5% - 35% by weight of the polymer; and

15 (b) one or more water insoluble comonomers present in an amount of 65% - 95% by weight of the polymer; and

 (c) optionally, one or more nonionic water soluble comonomers present in an amount up to 20% by weight
20 of the polymer; and

 (d) optionally, a surfactant present in an amount up to 4% by weight; and

 (B) adding an effective amount of a cosmetically acceptable organic or inorganic base, or combination of those
25 bases, to neutralize a sufficient proportion of the available carboxyl groups to obtain shampoo removability of the hair

fixative composition without destabilizing the emulsion or dissolving the polymer; and

(C) optionally, adding a water miscible solvent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 93/05523

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5 A61K7/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	A61K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP,A,0 445 714 (BRISTOL MYERS SQUIBB COMPANY) 11 September 1991 see page 9; example 5 ---	1-10, 12-14, 16,19,20
X	EP,A,0 274 086 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 13 July 1988 see column 6; example 2 ---	1-12, 16-20
X	SEIFEN. OELE. FETTE. WACHSE. vol. 117, no. 13, 28 August 1991, AUGSBURG pages 464 - 467, XP236657 GUTH J. ET AL. 'Addressing the North American Trend Toward Low VOC Hair Sprays' see page 465; table 3 ----- -/-	1-8, 10-15, 17-20
<p>¹⁰ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
03 AUGUST 1993		18. 08. 93
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer BOULOIS D.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 93/05523

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	BE,A,677 267 (L'OREAL) 2 September 1966 see page 14; example 9 see page 20 - page 21; example m ----	1-13, 16-20
P,X	US,A,5 176 898 (GOLDBERG M. ET AL) 5 January 1993 see column 4 - column 5; example 3 ----	1-20
X	SEIFEN-OELE-FETTE-WACHSE vol. 108, no. 13, 12 August 1982, AUGSBURG pages 393 - 395 H. BRONNSACK ET AL 'Moderne Haarsprays Marketings, Trends und Formulierungstechnik' see page 395; table 5 ----	1-8, 10-15, 17-20
Y	----	9,16
Y	US,A,5 094 838 (BENSON A.B. ET AL) 10 March 1992 see column 3 - column 4; example 3 ----	9,16
X	EP,A,0 418 676 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 27 March 1991 see page 3, line 26 - line 27 see page 3 - page 5; examples 1,2 ----	1-8, 12-15, 19,20
A	GB,A,2 098 226 (L'OREAL) 17 November 1982 see page 14; example 12 ----	9,16
A	GB,A,2 136 689 (L'OREAL) 26 September 1984 ----	
A	FR,A,2 424 738 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 30 November 1979 -----	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

US 9305523
SA 75701

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0445714	11-09-91	US-A- 5030443	09-07-91
		AU-B- 636458	29-04-93
		AU-A- 7275591	12-09-91
EP-A-0274086	13-07-88	DE-A- 3643897	30-06-88
		DE-A- 3772540	02-10-91
BE-A-677267	02-09-66	CH-A- 461109	
		CH-A- 466504	
		DE-A, B, C 1794367	19-04-73
		DE-A- 1645082	16-07-70
		FR-E- 92221	
		FR-A- 1472926	
		GB-A- 1103284	
		NL-A- 6602661	05-09-66
US-A-5176898	05-01-93	None	
US-A-5094838	10-03-92	None	
EP-A-0418676	27-03-91	US-A- 5021238	04-06-91
		AU-B- 621007	27-02-92
		AU-A- 6206990	06-06-91
		CA-A- 2024985	19-03-91
		JP-A- 3112918	14-05-91
GB-A-2098226	17-11-82	LU-A- 83350	24-03-83
		BE-A- 893113	08-11-82
		CA-A- 1179268	11-12-84
		CH-A- 652920	13-12-85
		DE-A- 3216687	02-12-82
		FR-A, B 2505179	12-11-82
		JP-C- 1714093	27-11-92
		JP-B- 4000961	09-01-92
		JP-A- 57198800	06-12-82
		NL-A- 8201877	01-12-82
		SE-A- 8202843	09-11-82
		US-A- 4842849	27-06-89
GB-A-2136689	26-09-84	LU-A- 84708	14-11-84

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

US 9305523
SA 75701

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

03/08/93

Page 2

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2136689		BE-A- 899237	24-09-84
		CA-A- 1205749	10-06-86
		CH-A- 659389	30-01-87
		DE-A, C 3410842	27-09-84
		FR-A, B 2542997	28-09-84
		JP-B- 4060082	25-09-92
		JP-A- 59231008	25-12-84
		NL-A- 8400929	16-10-84
		SE-A- 8401602	24-09-84
		US-A- 4591610	27-05-86
FR-A-2424738	30-11-79	US-A- 4192861	11-03-80
		DE-A, B, C 2917504	08-11-79
		GB-A- 1597289	03-09-81
		JP-A- 54155185	06-12-79